

# **Koivuperäisen mikrofibrilloidun selluloosan soveltuminen maan stabilointiaineeksi ja flokkulantiksi**

Martti Sarkia  
Pro Gradu -tutkielma  
Helsingin yliopisto  
Elintarvike- ja  
ympäristötieteiden laitos  
Maaperä- ja ympäristötiede  
16.4.2013

Tiedekunta/Osasto — Fakultet/Sektion — Faculty <b>Maatalous-metsätieteellinen tiedekunta</b>		Laitos — Institution — Department <b>Elintarvike- ja ympäristötieteiden laitos</b>	
Tekijä — Författare — Author <b>Martti Sarkia</b>			
Työn nimi — Arbetets titel — Title <b>Koivuperäisen mikrofibrilloidun selluloosan soveltuminen maan stabilointiaineeksi ja flokkulantiksi</b>			
Oppiaine — Läroämne — Subject <b>Maaperä- ja ympäristötiede</b>			
Työn laji — Arbetets art — Level <b>Pro Gradu -tutkielma</b>	Aika — Datum — Month and year <b>16.4.2013</b>	Sivumäärä — Sidoantal — Number of pages <b>69</b>	
Tiivistelmä — Referat — Abstract <p>           Polyakryyliamidille, maailman käytetyimmälle maan stabilointiaineelle, on vuosien ajan pyritty löytämään korvaava biopolymeerivalmiste. Tässä tutkimuksessa tutkittiin UPM:n tuottamien anionisen, kationisen sekä kemiallisesti muokkaamattoman koivuperäisen mikrofibrilloidun selluloosan (MFS) stabilointi- ja flokkulointiominaisuuksia. Tuloksia verrattiin Kemiran tuottamien anionisen tai kationisen polyakryyliamidin (PAM) stabilointi- ja flokkulointikykyyn.         </p> <p>           Kokeet aloitettiin esikokeilla, joilla hiottiin varsinaisten stabilointi- ja flokkulointikokeiden menetelmiä. Esikokeiden perusteella varsinaisten stabilointikokeiden murukooksi valittiin 1-2 mm murut. Stabilointikokeita (45 tai 90 kg/ha) tehtiin myös hienojakoisille 0,06-0,2 mm ja 0,2-1 mm seuloituille kahdelle hiesusavimaalle. Esikokeet hienojakoisella maalla kertoivat, että MFS-valmisteet toimivat PAM:ia heikommin testatuissa olosuhteissa. Suspensiokokeiden esikokeissa testattiin ulkopuolisen kalsiumlähteen vaikutusta polymeerivalmisteiden flokkauskykyyn. Kalsiumin voimakkaan flokkaavan vaikutuksen vuoksi tämä jätettiin pois varsinaisista kokeista. Myös anioniset polymeerivalmisteet jätettiin pois varsinaisista suspensiokokeista heikon tehon vuoksi.         </p> <p>           Varsinaisissa aggregaattikokeissa ilmakehiä 1-2 mm:n kokoluokkaan seuloottuja hiesusavi- ja hiesumuruja käsiteltiin esikokeissa käytetyillä MFS-valmisteilla sekä anionisella PAM:illa (45 tai 90 kg/ha), minkä jälkeen muruja kuivatettiin 3 vuorokauden ajan +21 °C tasalämpöhuoneessa. Kuivatuksen jälkeen maamurujen kestävyys äkillistä kostumista vastaan testattiin muruanalysaattorilla. Maanäytteet ajettiin laitteella kahdesti siten, että murut ehtivät kuivua kahden vuorokauden ajan huoneenlämmössä. Maanäytteet testattiin myös mekaanisen rasituksen kestävyys suhteen 10 minuutin kuivaseulonnalla. Kationisoitu ja kemiallisesti muokkaamaton MFS soveltuivat biopolymeereistä parhaiten murujen mekaanisen rasituksen kestäväntäijiksi. Kationisoitu ja anionisoitu MFS suojasivat muruja parhaiten veden dispergoivalta vaikutukselta.         </p> <p>           Suspensiokokeissa 0,1 g ilmakehiä &lt;0,06 mm:n ja 0,06-0,2 mm:n kokoluokkiin seuloottuja kahta hiesusavi- ja yhtä hiesumaata suspendoitiin 30 ml:aan deionisoitua vettä. Suspensioon lisättiin MFS-valmisteita sekä kationista PAM:ia siten, että suspension polymeerikonsentraatioksi saatiin 2 tai 6 mg/l. Suspension sameutta seurattiin 10 minuutin ajan ja viimeisen kerran vuorokauden jälkeen turbidimetrim avulla. MFS-valmisteista parhaiten toimi flokkulanttina kationinen valmiste, joka kirkasti suspensiota lähes yhtä tehokkaasti kuin PAM.         </p>			
Avainsanat — Nyckelord — Keywords <b>mikrofibrilloitu selluloosa, stabilointiaine, flokkulaatio, suspensio, eroosio</b>			
Säilytyspaikka — Förvaringsställe — Where deposited			
Muita tietoja — Övriga uppgifter — Further information			

## **ESIPUHE**

Työ tehtiin UPM Kymmenen tilauksesta Helsingin yliopiston elintarvike- ja ympäristötieteiden laitoksella vuosina 2010-2011. Työ oli osa UPM Kymmenen mikrofibrilloitua selluloosaa tutkivaa projektia.

Haluaisin kiittää työni ohjaajia maaperä- ja ympäristökemian professoria Helinä Hartikaista, maatalouden ympäristötekniikan professoria Laura Alakukkaa sekä maaperätieteen tukijatohtoria Helena Soinnetta. Erityiskiitokset osoitan UPM Kymmenen yhteyshenkilöille Antti Laukkaselle ja Jan-Erik Teirfolkille sekä maaperätieteen tohtorikoulutettavalle Mari Rädylle tutkimuksessa käytettyjen materiaalien ja lukuisten neuvojen puolesta. Kiitokset kuuluvat myös koko muulle maaperätieteen osastolle sekä lähipiirilleni, jotka ovat tukeneet minua tutkimustyön alusta asti. Ilman teitä kaikkia työn lopputulos ei olisi samanlainen.

Helsingissä 16.4.2013

Martti Sarkia

# SISÄLLYSLUETTELO

<b>LYHENTEET</b>	<b>6</b>
<b>1 JOHDANTO</b>	<b>7</b>
<b>1.1 Viljelymaiden rakenneongelmat</b>	<b>7</b>
<b>1.2 Polyakryyliamidi</b>	<b>10</b>
<i>1.2.1 PAM:n käyttö stabilointiaineena</i>	<i>10</i>
<i>1.2.2 PAM:n käyttö flokkulanttina</i>	<i>13</i>
<i>1.2.3 PAM:n vaikutukset ympäristöön</i>	<i>13</i>
<b>1.3 Mikrofibriiloitu selluloosa</b>	<b>15</b>
<b>1.4 Tutkimuksen tavoitteet</b>	<b>18</b>
<b>2 AINEISTO JA MENETELMÄT</b>	<b>20</b>
<b>2.1 Koemaat</b>	<b>20</b>
<b>2.2 Polymeerivalmisteet</b>	<b>21</b>
<b>2.3 Esikokeet</b>	<b>22</b>
<i>2.3.1 Stabilointikokeet maamuruilla ja jauhetulla maalla</i>	<i>23</i>
<i>2.3.2 Stabilointikokeet hienojakoisella aineksella</i>	<i>25</i>
<i>2.3.3 Kalsiumlisäyksen vaikutus suspensiokokeissa</i>	<i>27</i>
<b>2.4 Varsinaiset kokeet</b>	<b>30</b>
<b>2.4.1 Stabilointikokeet</b>	<b>30</b>
2.4.1.1 Maanäytteiden käsittely polymeereillä	30
2.4.1.2 Märkäseulontakokeet	30
2.4.1.3 Kuivaseulontakokeet	31
<b>2.4.2 Suspensiokokeet</b>	<b>32</b>
2.4.2.1 Koejärjestelyt	32
<b>2.4.3 Tilastolliset menetelmät</b>	<b>33</b>

<b>2.5 Tulokset</b>	<b>33</b>
2.5.1 <i>Polymeerivalmisteiden stabilointikyky</i>	33
2.5.1.1 Maamurujen vedenkestävyys	33
2.5.1.2 Maamurujen kestävyys mekaanista rasitusta vastaan	35
2.5.1.3 Polymeerivalmisteiden aikaansaamat kalvorakenteet	37
2.5.1.4 Polymeerivalmisteiden aikaansaamat pintakuorettumat	38
2.5.2 <i>Suspensiokokeet</i>	43
2.5.2.1 Hienojakoisen maa-aineksen flokkuloituminen	43
2.5.2.2 Karkeajakoisen maa-aineksen flokkuloituminen	45
2.5.2.3 Visuaaliset havainnot polymeerivalmisteiden vaikutuksista suspensioihin	47
<b>3 TULOSTEN TARKASTELU</b>	<b>51</b>
3.1 <b>MFS-valmisteiden soveltuvuus vesieroosion torjuntaan</b>	<b>51</b>
3.1.1 <i>Valmisteen ominaisuuksien vaikutus maamurujen vedenkestävyyteen</i>	51
3.1.2 <i>Valmisteen määrän vaikutus maamurujen vedenkestävyyteen ja pintakuorettumaan</i>	52
3.1.3 <i>Maan ominaisuuksien vaikutus valmisteen tehoon</i>	53
3.2 <b>MFS-valmisteiden käyttökelpoisuus tuulieroosion torjunnassa</b>	<b>54</b>
3.2.1 <i>Valmisteen ominaisuuksien vaikutus tuulieroosion ehkäisyssä</i>	54
3.2.2 <i>Valmisteen määrän vaikutus tuulieroosion ehkäisyssä</i>	54
3.2.3 <i>Valmisteen tehon riippuvuus maan ominaisuuksista</i>	55
3.3 <b>MFS-valmisteet flokkulantteina</b>	<b>56</b>
3.3.1 <i>Valmistetyypin vaikutus suspension kirkastumiseen</i>	56
3.3.2 <i>Valmistepitoisuuden vaikutus suspension kirkastumiseen</i>	57
3.3.3 <i>Maan ominaisuuksien vaikutus suspension kirkastumiseen</i>	57
3.4 <b>Tutkimusmenetelmiin liittyviä näkökohtia</b>	<b>58</b>

3.4.1	<i>Stabilointikokeet</i>	58
3.4.1.1	Menetelmät murujen vedenkestävyyden määrittämiseksi	58
3.4.1.2	Menetelmät murujen tuulenkestävyyden määrittämiseksi	59
3.4.1.3	Stabilointikokeiden kehitys jatkotutkimuksia varten	60
3.4.2	<i>Suspensiokokeet</i>	60
3.4.2.1	Suspensiokokeiden kehitys jatkotutkimuksia varten	61
<b>4</b>	<b>JOHTOPÄÄTÖKSET</b>	<b>62</b>
4.1	MFS-valmisteet stabilointiaineina	62
4.2	MFS-valmisteet flokkulantteina	62
<b>5</b>	<b>LÄHTEET</b>	<b>63</b>

## LYHENTEET

A\_NS = anionisoitu mikrofibrilloitu selluloosa

A\_PAM = anionisoitu polyakryyliamidi

IANH = International Alliance for NanoEHS Harmonization

K\_NS = kationisoitu mikrofibrilloitu selluloosa

K\_PAM = kationisoitu polyakryyliamidi

KVK = kationinvaihtokapasiteetti

MFS = mikrofibrilloitu selluloosa

N\_NS = kemiallisesti muokkaamaton mikrofibrilloitu selluloosa

NRCS = Natural Resources Conservation Service

NS = nanoselluloosa

NTU = Nefelometrinen turbiditeettiyksikkö (= Nephelometric Turbidity Unit)

PAM = polyakryyliamidi

# 1 JOHDANTO

## 1.1 Viljelymaiden rakenneongelmat

Toistuva maan muokkaus ja yksipuolinen viljely heikentävät viljelymaan rakennetta ja lisäävät sen eroosioherkkyyttä (Laflen & Moldenhauer 1979, Muukkonen 2009). Äestäminen rikkoo aggregaattirakennetta ja tiivistää siten maata sekä vähentää orgaanisen aineksen pitoisuutta (Dormaar 1983, Martens 2000), minkä seurauksena maa-aines lähtee veden tai tuulen voimasta helpommin liikkeelle. Näiden tekijöiden lisäksi rakenteeseen voi vaikuttaa myös viljeltävän kasvin valinta. Siinä missä nurmikasvit stabiloivat maamuruja kasvattamalla tiheän juuriston, esimerkiksi soijapavun yksipuolinen viljely heikentää maan rakennetta (Strickling 1950, Laflen & Moldenhauer 1979, Fahad ym. 1982, Martens 2000). Tämä johtuu siitä, että soijapavun tanakat juuret eivät osallistu maan aggregaattirakenteen luomiseen yhtä tehokkaasti kuin nurmikasvit. Heikkorakenteisessa maassa muruista tulee hauraita ja pieniä, minkä vuoksi ilmahuokosten tilavuus pienenee ja infiltraatio heikentyy (Strickling 1950, Fahad ym. 1982). Tämä johtaa ajan myötä maa-aineksen eroosioriskin kasvuun.

Myös sade- tai kasteluvesi voivat lisätä eroosioriskiä. Maamurujen rakenne voi särkyä rankkasateella vesipisaroiden iskun voimasta ja muodostaa kuivuessaan maan pinnalle kovan kuorettuman. Maan infiltraatio heikentyy pintakuorettuman myötä, mikä lisää eroosiota entisestään (Cai ym. 1985). Lisäksi keinokastelusta muodostuvien pintavirtailuvesien mukana kulkevasta maa-aineksesta vapautuva fosfori ja typpi voivat aiheuttaa vesistöjen rehevöitymistä. Erodituvan maa-aineksen mukana voi poistua myös vesieliöille myrkyllisiä torjunta-aineita, joiden huuhtoutuminen voi tulla viljelijälle kalliiksi. Lisäkustannuksia aiheutuu myös lannoitteista, joita viljelijän on käytettävä pintaeroosion vuoksi entistä suurempia määriä satotason ylläpitämiseksi (Muukkonen 2009).

Kuivilla ja avonaisilla peltomailla tuuli voi aiheuttaa ongelmia. Se irrottaa



pintamaasta hienoa ainesta, joka sisältää esimerkiksi kasvinravinteita, ja kuljettaa sen pois peltoalueelta. Tuulieroosio voimistuu entisestään, kun tuulen kuljettama hieno aines hankaa peltomaan pintaa. Voimakas tuuli voikin kaivaa viljelykasvien juuret esille, mikä lisää merkittävästi satotappioita. Näiden ongelmien vuoksi maan stabilointiaineilla on kysyntää maataloudessa.

Perinteisesti eroosiosta aiheutuvia ongelmia on pyritty hoitamaan kalkitsemisen, väkilannoituksen sekä orgaanisen aineksen kuten karjalannan, kompostijätteen ja kuitulietteen avulla (Haynes & Naidu 1998). Maanparannusaineiden toimintaperiaatteissa on eroja, mutta yleisesti pidemmällä, yli 6 kuukauden vaikutusajalla mekanismi on sama: maan orgaanisen aineksen pitoisuus kasvaa, kun viljelykasvien sato kasvaa (Haynes & Naidu 1998). Juurimassan lisääntyminen edistää orgaanisten yhdisteiden erittymistä ritsosfääriin (Newman 1985) ja kasvien kuollessa maahan jää enemmän hajotettavaa biomassaa. Tämä kasvattaa puolestaan ritsosfäärin bakteeri- ja sienibiomassaa sekä lierokantaa. Mikrobit hajottavat orgaanista ainesta pienemmiksi hiilihydraateiksi ja vaikeasti hajotettaviksi humusaineiksi, jotka myös osallistuvat maan sitomiseen aggregaateiksi. Sienten rihmastot ja kasvien juurikarvat puolestaan sitovat maapartikkeleita mekaanisesti yhteen aggregaateiksi (Tisdall 1991). Lierot sekoittavat suolessaan maan orgaanista ainesta ja kivennäisainesta kaivaessaan maahan makrohuokosina palvelevia käytäviä. Lierojen ruoansulatusprosessin läpikäyneet maapartikkelit poistuvat eliöstä stabiilimpina muruina. Maamurujen koon kasvu lisää maan makrohuokosten tilavuutta, mikä tehostaa pintamaan infiltraatiota ja pienentää kiintotiheyttä (Tairks ym. 1974, Weil & Kroontje 1979, Nyamangara ym. 2001, Celik ym. 2004).

Aggregaatteja sitovat stabilointiaineet vähentävät mururakenteisen maan pintaeroosiota, sillä niiden on havaittu parantavan aggregaattien vedenkestävyyttä. Makroaggregaattien osuuden kasvaessa myös niiden sisältämien mikrohuokosten määrä kasvaa, minkä on havaittu vaikuttavan myös maan vedenpidätysominaisuuksien paranemiseen (Haynes & Naidu 1998). Vanhimpana ja ekologisimpana maanparannusratkaisuna voidaan pitää nurmiviljelyn ja karjankasvatuksen yhdistelmää. Karjatalouden sivutuotteena saatava lanta on

helposti hajoavaa orgaanista ainesta, jolla on todettu olevan samoja positiivisia vaikutuksia maan rakenteeseen kuin kalkitusaineilla ja väkilannoitteilla. Lannan on esimerkiksi havaittu vähentävän pintakuorettuman muodostumista (Franken & Hurtmanns 1985). Hyvän biohajoavuutensa vuoksi karjalantaa suositellaan kompostoitavaksi ennen maahan lisäämistä, koska humifioitumisen myötä sen vaikutus on pitkäaikaisempaa ja tehokkaampaa (Celik ym. 2004). Karjaloudesta on kuitenkin luovuttu viime vuosikymmenten aikana pääosin taloudellisesti kannattamattomana, minkä seurauksena modernimpien ratkaisujen rooli maan rakenteen ylläpidossa on korostunut.

Erosio-ongelman hoitoon on käytetty Yhdysvalloissa vuosikymmenten ajan polyakryyliamidia (PAM) maan stabilointiaineena (Sojka & Lentz 1996b). PAM:n voidaan katsoa aloittaneen uuden aikakauden maanparannusaineiden historiassa. Se on tehokkain ja halvin käytössä oleva stabilointiaine, joka voi vähentää pintamaan eroosiota yli 90 % (Sojka & Lentz 1996b). Tämän vuoksi sen käyttö stabilointiaineena on yleistynyt maailmanlaajuisesti viimeisten 10 vuoden aikana ja sille on kehitetty myös lukuisia muita sovelluskohteita esimerkiksi käyttö flokkulanttina vedenpuhdistuksessa.

Flokkulanttikemikaaleja hyödynnetään myös maataloudessa sameiden ojavesien kirkastamiseen (Valtanen 2004). Useimmat näistä flokkulanteista ovat sähkövaraukseltaan neutraaleja tai heikosti anionisia. Esimerkkinä mainittakoon elektrostaattiseen vuorovaikutukseen perustuvat lineaariset, suurimolekyyliset, anioniset valmisteet, jotka ovat Kay-Shoemaken ym. (1998) mukaan tehokkaimpia eroosion ehkäisyssä. Neutraalien flokkulanttimolekyylien toiminta perustuu puolestaan siihen, että ne kiinnittyvät maahiukkasiin heikoilla van der Waalsin voimilla (Valtanen 2004). Akryyliamidimonomeerien polymeroimiseen tarvittavan raakaöljyn varat ovat ehtymässä ja kallistumassa, minkä seurauksena myös toistaiseksi halvan PAM:n markkinahinnan uskotaan nousevan paljon lähiaikoina (Sojka & Lentz 1996b). Tämän vuoksi PAM:n tilalle pyritään kehittämään korvaavia tuotteita.

Biohajoavien ja luonnonmukaisten maan stabilointiaineiden kysyntä on kasvussa ja niiden käyttöön siirtyminen kestävän kehityksen vuoksi on tarpeellista. Paljon hiiltä sisältävien luonnonmukaisten stabilointiaineiden

varjopuolena voi olla, että ne saattavat hajotessaan sitoa maan tyypeä. Tämän seurauksena pelto vaatii suurempia typpilannoitemääriä (Muukkonen 2009). Toisaalta ilman maanmuokkausta ja maansitomisineiden käyttöä kasvinravinteet olisivat alttiimpia eroosiolle, koska ravinteet jäisivät maan pinnalle ja kauemmaksi kasvien juurista (Muukkonen 2009).

## **1.2 Polyakryyliamidi**

### *1.2.1 PAM:n käyttö stabilointiaineena*

Polyakryyliamidi on maailman käytetyimpiä ja tehokkaimpia eroosiota ja ravinteiden huuhtoutumista estäviä polymeerejä (Entry & Sojka 2003). Polymeeriketjujen pituuteen ja varausominaisuuksiin voidaan vaikuttaa valmistustavalla. PAM:n toimintamekanismi on sidottu sen fysikaalis-kemiallisiin ominaisuuksiin ja siten myös käyttökohteisiin. Esimerkiksi eroosion ehkäisyyn tarkoitetut PAM:t ovat vesiliukoisia ja molekyylipainoltaan 12-15 Mg/mol.

Polyakryyliamidin toiminta perustuu suureksi osaksi anionisen polymeerin voimakkaaseen elektrostaattiseen adsorboitumiseen maan pintaan (Orts ym. 2007). Se tapahtuu vaihtuvien kationien välityksellä negatiivisesti varatuille pinnoille. Lisäksi PAM:n adsorptioon vaikuttavat funktionaalisten ryhmien välille muodostuvat vetysidokset sekä van der Waalsin voimat. Noin joka viidenteen monomeeriin on liitetty kopolymeroimisen yhteydessä  $\text{NH}_2$ -ryhmän tilalle  $\text{NaO}^-$ -ryhmä tuottamaan anioninen varaus (Sojka & Lentz 1996b, Sojka ym. 2003). Näiden anionisoitujen monomeerien lukumäärän suhde koko polymeerin sisältämien monomeerien määrään kertoo polymeerin varaustiheyden, joka ilmoitetaan prosenttilukuna. Tehokkaimpien eroosion ehkäisyyn tarkoitettujen PAM:ien varaustiheys on 8-35 % (Sojka & Lentz 1996b).

PAM:n käyttömahdollisuudet maataloudessa tiedostettiin ensimmäisen kerran jo 1950-luvulla Yhdysvalloissa, mutta tuolloin käytetty viljelytekniikka vaati suuria PAM:n pitoisuuksia. Tämän vuoksi käyttö ei ollut taloudellisesti kannattavaa (Sojka & Lentz 1996b). Ratkaisevat läpimurrot tutkimuksessa

tehtiin 1970-80-luvuilla. Tuolloin julkaistiin lukuisia artikkeleita PAM:n eroosion-estokyvystä. Sen suosio lisääntyi merkittävästi vuoden 1995 jälkeen, kun Lentz ja Sojka (1994) olivat julkaisseet vuosia kestäneiden kenttäkokeidensa tulokset valmisteen mahdollisuuksista (Orts ym. 2007). Tutkimustulosten mukaan PAM vähensi eroosion haittoja merkittävästi silttimaassa (Lentz ym. 1992, Lentz & Sojka 1994, Lentz 1995). Esimerkiksi Lentzin ja Sojkan (1994) kokeissa erodoituneen maan määrä väheni keskimäärin 94 % ja maan infiltraatio parani keskimäärin 15 %, kun PAM-dispersion konsentraatio oli 10 ppm ja lisäystaso yli 0,7 kg/ha.

Vesieroosion vaikutuksesta maan pinnasta irtaava hieno aines tukkii maan ilmahuokokset, minkä vuoksi infiltraatio heikentyy (Ross ym. 1996). PAM:n vaikutus infiltraatioon perustuukin sen muruja suojaavaan vaikutukseen. Stabilointiaineen vaikutus kuitenkin edellyttää, että PAM levitetään ennen kun maahan tulee pisaraakaan vettä, sillä muuten polymeerivalmisteen positiivinen vaikutus jää heikoksi (Sojka & Lentz 1996b). Tämä johtuu siitä, että vesi tuhoaa maan aggregaattirakennetta välittömästi päästessään kosketukseen kuivan maan kanssa. Jos PAM lisätään tällaiseen huonorakenteiseen maahan, maan rakenne stabiloituu huonoksi.

Sojkan ja Lentzin (1996b) 1990-luvun kokeissa erona vanhempiin tutkimuksiin oli uusi PAM:n levitystekniikka vakokastelun avulla. Tämän teknisen uudistuksen vuoksi Natural Resources Conservation Service (NRCS) julkaisi ohjeet PAM:n käytölle maan stabilointiaineena. Sojkan ja Lentzin (1996b) vakokastelukokeissa PAM:n tehokkuus maan pintaeroosion torjunnassa johtui kahdesta tekijästä. Ensinnäkin PAM imeytyi maahan levitettynä vain muutaman millimetrin syvyyteen ohueksi ja tiiviiksi kalvoksi suuren molekyylipainon sekä voimakkaan affiniteetin vuoksi (Nadler ym. 1996). Suuri molekyylikoko kasvatti PAM:n ulottuvuutta ja mahdollisti näin useamman maahiukkasen voimakkaamman sitomisen (Orts ym. 2007). Näin se esti veden pääsyn suoraan kontaktiin maamurujen kanssa, minkä vuoksi murujen dispergoitumista pinta-kuorettumaksi ja infiltraation heikentymistä ei päässyt tapahtumaan. Vaikka muodostuva kerros oli ohut, riitti se torjumaan veden aiheuttaman eroosion vaikutuksen lähes täysin. Ohut kerros ei tosin riittänyt paisuvien savimaiden

infiltraation parantamiseen (Mitchell 1986).

Toinen PAM:n vallankumouksellinen tekijä oli kokeen kastelupinta-ala. Menetelmässä dispersiota ei tarvinnut levittää suojaamaan koko pellon pintaa, mikä säästi viljelijää materiaalikustannuksissa. Lisäksi kokeessa käytetty kasteluvako peitti vain 25-30 % peltomaan kokonaispinnasta (Sojka & Lentz 1996b). Käytännön ongelmana tässä oli kuitenkin se, ettei näin levitetty polymeeri suojannut peltoa kastelujärjestelmän ulottumattomalta peltoalalta. Tämän vuoksi vakokastelutekniikalla levitetty PAM ei suojaa täysin rankkasateen tai tuulen aiheuttamalta eroosiolta. PAM:n vaikutus korostuu myös maan kaltevuuden kasvaessa (Sojka & Lentz 1996b), sillä ilman sen levittämistä erodoituvan maan määrä kasvaa kaltevuuden kasvaessa merkittävästi.

PAM-käsittely on toistettava säännöllisesti, koska eroosiolta suojaava vaikutus heikentyy jokaisen vesikastelun, sateen ja maanmuokkauksen yhteydessä keskimäärin 50 % (Sojka & Lentz 1996b). Myös luonnonolot vaikuttavat suoja-aikaan: auringon UV-säteily tuhoaa polymeerirakennetta ja maan intensiivinen kuivumis-halkeilu aiheuttaa stabiloimatonta maata paljastavia halkeamia maan pintaan (Sojka & Lentz 1996b). Näin luonnonilmiöt ja viljelykasvin ominaisuudet määräävät suurelta osin kuinka usein PAM:ia on levitettävä pellolle. UV-säteilyn ja maan halkeilun haittavaikutukset vähentyvät kuitenkin kasvukauden edetessä, sillä kasvien varjot vähentävät sekä säteilyn pääsyä maahan että maan kuivumisnopeutta.

Anionista PAM:ia on kokeiltu myös hienojakoisen maan stabilointiaineeksi tuulieroosion ja pintakuorettuman ehkäisemiseksi (Sojka ym. 2003). Veden aiheuttama pintakuorettuma ehkäisee hienon aineksen kulkeutumista pois tuulen mukana sitomalla maahiukkasia tiukasti yhteen, mutta samalla se haittaa viljelykasvien orastumista sekä veden imeytymistä maahan (Chepil 1953, Wallace 1986). Hienojakoisten maiden ilmahuokokset ovat pienempiä kuin mururakenteisilla mailla, minkä vuoksi ne ovat alttiimpia vesieroosion aiheuttamille liettymiselle ja ilmahuokosten tukkeutumiselle.

Hienojakoiseen maahan lisätyn dispersion konsentraatiossa ja määrässä on oltava tarkkana, jotta maan infiltraatio ei heikentyisi (Sojka ym. 2003). Jos dispersio on liian vahvaa, voivat maan ilmahuokokset tukkeutua. Jos dispersiota

lisätään liikaa, voi ylimääräinen dispersio kulkeutua valumavesien mukana pois pellolta aiheuttaen ympäristöhaittoja ja taloudellista tappiota. Jos polymeeriä lisätään liian vähän tai liian laimeana dispersiona, ei se suojaa maata pintaeroosiolta. Tämän vuoksi polymeerin tavoitteena hienon aineksen stabiloinnissa on tuottaa ohut, tuulelta suojaava kalvo. Stabilointiaineita ei kuitenkaan suositella käytettäväksi paisuviin savimaihin, koska niissä ei pinta-kuorettumalla ole Mitchellin (1986) mukaan merkittävää vaikutusta maan infiltraatioon.

### *1.2.2 PAM:n käyttö flokkulanttina*

Polyakryyliamidi on potentiaalinen vaihtoehto myös maa-vesi-suspension kirkastajana. Eroosionehkäisyn tavoin PAM:n vaikutus flokkulanttina perustuu maahiukkasen ja polymeerin väliseen voimakkaaseen elektrostaattiseen vuorovaikutukseen (Orts ym. 2007) sekä muodostuvan painavan flokkiaineksen vajoamiseen. Tämän vuoksi anioninen PAM tarvitsee negatiivisen pinta-varauksen omaavia saveshiukkasia flokatakseen divalenttisia kationeita, joita luonnonvesissä on yleensä riittävästi. Kationisoitu PAM puolestaan toimii flokkulanttina parhaiten ilman muita kationeita, koska se pidättyy elektrostaattisesti suoraan maahiukkasen negatiivisesti varatulle pinnalle. Sojkan ja Lentzin (1996b) mukaan PAM kykenee sitomaan lähes kaikkea saveksen kokoluokkaan kuuluvaa materiaalia. Esimerkiksi Sojka ja Entry (2000) havaitsivat PAM:n flokkaavan myös eri mikrobeja pellolta poistuvasta vedestä. PAM:n tehoa hienon aineksen stabilointiaineena ja flokkulanttina on onnistuttu parantamaan yhdessä toisten kemikaalien, muun muassa alumiinivetykloridin, alumiinisulfaatin ja kalsiumoksidin kanssa (Entry & Sojka 2000, Entry ym. 2003, Orts ym. 2007).

### *1.2.3 PAM:n vaikutukset ympäristöön*

Anionisen PAM:n on todettu olevan ympäristölle haitaton flokkulanttina ja

stabilointiaineena NRCS:n suositusten mukaan käytettynä (Barvenik 1994). Sen sijaan kationisten ja varaukseltaan neutraalien PAM:ien on havaittu aiheuttavan ympäristöongelmia kuten kalakuolemia, minkä vuoksi niiden käyttöä esimerkiksi stabilointiaineena ei suositella (Sojka & Lentz 1996b). Toisaalta kationisten flokkulanttien etu anionisiin valmisteisiin nähden ilmenee ravinneköyhissä vesissä, joissa muut kationit eivät häiritse flokkulantin toimintaa. Käytännössä luonnonvesissä esiintyy kuitenkin paljon partikkeleita, joihin kationiset ja neutraalit PAM:t sitoutuvat biologisesti käyttökelvottomaan muotoon (Sojka & Lentz 1996b). Tämän seurauksena myös PAM:ien haittavaikutukset lieventyvät merkittävästi. Tästä huolimatta vaihtoehtoisia haitattomia kationisia ja neutraaleja biopolymeerejä etsitään vastaavien PAM-valmisteiden korvaajiksi.

Toistaiseksi PAM:lle ei ole löydetty korvaavaa valmistetta stabilointiaineena tai flokkulanttina. Hintansa puolesta PAM on liian kallista eroosiosta kärsiville kehitysmaille (Sojka & Lentz 1996b). Sen käyttö on merkittäväntä Yhdysvalloissa, jossa sen hinta-laatu-suhde kilpaileviin valmisteisiin nähden tiedotetaan. Sojkan ym. (2003) mukaan biopolymeerit ovat toistaiseksi 2-3 kertaa anionisen PAM:n hintaisia. Vastaavasti biopolymeerien teho ehkäistä maan pintaeroosiota on parhaimmillaankin vain noin 60 % PAM:n tehosta. Tästä huolimatta biopolymeerien suosio 2000-luvulla on kasvanut ja kasvanee tulevien vuosien aikana merkittävästi, jos PAM:n hinta nousee odotetusti sen raaka-aineena käytettävän maakaasun hinnan noustessa (Sojka ym. 2003). Lisäksi biopolymeerien kysyntää on lisännyt huoli PAM:n akkumuloitumisesta ympäristöön, sillä sen on laskettu hajoavan biologisesti alle 10 % vuodessa (Azzam ym. 1983; Barvenik 1994 mukaan).

Koska PAM koostuu akryyliamidimonomeereista, esiintyy valmisteissa aina akryyliamidia pienissä pitoisuuksissa epäpuhtautena. Haitallisena pidettävän akryyliamidimonomeerin pitoisuutta kaupallisissa PAM-valmisteissa valvotaan tarkkaan. Esimerkiksi Euroopassa akryyliamidin pitoisuus tuotteissa on rajoitettu <0,025 m-%:iin (Sojka & Lentz 1996b). Vaikka akryyliamidi on hermomyrkky, eivät sen haittavaikutukset ilmene hyvin pienissä pitoisuuksissa (Sojka & Lentz 1996b). Lisäksi PAM:n spontaani hajoaminen akryyliamidimonomeereiksi on todistettu mahdottomaksi (Kay-Shoemaker ym. 1998). Vaikka PAM-valmisteiden

ei ole havaittu aiheuttavan terveys- tai ympäristöhaittoja lyhyellä aikavälillä, pelätään sen sisältämien akryyliamidijäämien vaikuttavan pitkällä aikavälillä (Barvenik 1994).

### **1.3 Mikro fibrilloitu selluloosa**

Mikro fibrilloitu selluloosa (MFS) on selluloosakuidusta jalostettua nanosäikeistä koostuvaa viskoottista materiaalia, jota on ensimmäisen kerran onnistuttu vahingossa valmistamaan jo vuonna 1875 (Battista & Smith 1962). Materiaalin käytännön potentiaali tiedostettiin kuitenkin vasta 1960-luvulla ja ensimmäinen puuperäinen MFS patentoitiin vuosina 1961 ja 1962 tuotenimikkeellä Avicel (Battista & Smith 1962). MFS:n tutkimusaktiivisuus on lisääntynyt tuntuvasti viimeisten 10 vuoden aikana. Huolimatta tiedon vähäisyydestä MFS:lle on ennustettu jo lukuisia sovelluksia eri aloilla maataloudesta aina lääke- ja biotekniikan teollisuuteen asti (Battista & Smith 1962, Kralisch ym. 2010). MFS-valmisteita kokeiltiin ensimmäisiä kertoja maan stabilointiaineena ja flokkulanttina vuonna 1999 (Orts ym. 1999).

Polyakryyliamidin tavoin myös MFS:n ominaisuudet ovat sidoksissa mikrosäikeiden rakenteeseen (Kramer ym. 2006). Säikeiden rakenne puolestaan riippuu hyvin pitkälti materiaalin alkuperästä sekä pilkkomismenetelmästä (Lee ym. 2009, Klemm ym. 2009), minkä takia kemialliselta koostumukseltaan poikkeavat MFS-valmisteet voivat toimia hyvin eri tavoin. MFS-molekyylit ovat hyvin heterogeeninen ryhmä, minkä vuoksi niitä tulee niin sovellettavuutensa kuin myös riskinarviointinsa puolesta arvioida aina erillistapauksina. Tästä johtuen polymeerien potentiaalia eri käyttösovelluksiin on tutkittava erityyppisillä tuotteilla.

Battista ja Smith (1962) ovat kuvanneet, miten MFS:n valmistus tapahtuu perinteisesti happokäsittelyn avulla. Happokäsittelyn aikana selluloosa-molekyylin mikrosäikeiden väliset vahvat vetovoimat kumoutuvat. Seuraavaksi fibrilliseos liuotetaan veteen lietteeksi, jota kuivatetaan ja sekoitetaan voimakkaasti. Liettäminen tehdään siksi, että mikrosäikeet eivät järjestäytyisi



uudelleen täydellisesti ja muodostaisi spontaaneja vetysidoksia. Sekoittamisen intensiteetillä voidaan vaikuttaa olennaisesti MFS:n mikrosäikeiden pituuteen. Kuivausta jatketaan, kunnes MFS on huokoista jauhoa. Kuivausmenetelmällä voidaan puolestaan vaikuttaa MFS-tuotteen soveltuvuuteen eri tarkoituksiin esimerkiksi manipuloimalla sen varausominaisuuksia. Tämän jälkeen MFS yleensä resuspendoidaan veteen stabiilimman geelimäisen olomuodon saavuttamiseksi. Jauhon geeliyttämistarve riippuu MFS-tuotteen käyttö-tarkoituksesta, sillä esimerkiksi geelimäisen MFS:n kuivaaminen tuottaa kestävämmän rakenteen kuin jauhomaisen MFS:n tiivistäminen. Toisinaan on tarpeen geeliyttää MFS veden sijaan öljyyn, koska tämä lisää tuotteen kestävyyttä jäätymistä ja sulamista vastaan.

Ilman happokäsittelyä geelimäinen rakenne ei muodostu (Battista & Smith 1962). Erkaantuessaan toisistaan sekoittamisen yhteydessä MFS-molekyylit pyrkivät aina järjestäytymään uudelleen vetysidosten avulla, minkä takia polymeeridispersio muodostaa ajan myötä paikallaan ollessaan pyöreitä geelitiivistymiä (Battista & Smith 1962). Tämän vuoksi geelistä veteen valmistettu dispersio on syytä sekoittaa juuri ennen käyttöä esimerkiksi homogenisaattorin avulla. MFS:n vesiliukoisuus riippuu enemmän mikrosäikeiden pituudesta kuin kemiallisista ominaisuuksista (Battista & Smith 1962). Tämän vuoksi myös MFS-valmisteista valmistettavien dispersioiden viskoottisuus vaihtelee. Se on suoraan verrannollinen liuottimeen lisättävän MFS-jauhon määrään. Dispersion maksimaalinen viskoottisuus saavutetaan valmisteesta ja liuottimesta riippuen MFS-pitoisuudella 10–50 %. Viskoottisuuteen vaikuttavat lisäksi kuiva-ainepitoisuus, liuottimen pH sekä suolakonsentraatio (Battista & Smith 1962).

MFS:n kemiallinen modifiointi perustuu siihen, että säikeitä yhteenliittävät vetysidokset katkaistaan, mikä mahdollistaa säikeiden pintavarauksien muokkaamisen (Gardner ym. 2008). Seuraavaksi molekyylin pinnan funktionaalisia ryhmiä voidaan vaihtaa substituutioreaktioiden avulla ja näin vaikuttaa MFS:n kemiallisiin ominaisuuksiin kuten varaustiheyteen sekä molekyylien välisten vetysidosten voimakkuuteen (Battista & Smith 1962). Mikrosäikeiden substituointi on sitä helpompaa, mitä heikommin MFS on

kiteytynyt (Eriksson ym. 2007).

MFS:n ominaisuudet poikkeavat monilta osin selluloosan ominaisuuksista (Gardner ym. 2008). Sen molekyyleillä on pienemmät säikeet kuin selluloosalla ja siten myös huomattavasti suurempi ominaispinta-ala. Selluloosan tavoin myös MFS on aikaisempien tutkimusten perusteella biohajoavaa, minkä takia sitä pidetään potentiaalisena ”valkoisen biotekniikan” tulevaisuuden tukipilarina (Klemm ym. 2009). Joitakin MFS:n tuotteita on jo kaupallistettu, ja lisää kehitetään jatkuvasti uusien potentiaalisten molekyylien löytyessä (Klemm ym. 2009). MFS-tuotteita hyödynnetään nykyään esimerkiksi elintarviketeollisuudessa, koska niillä ei ole havaittu terveyshaittoja (Battista & Smith 1962). Kuitenkin niiden monipuolisten muokkausmahdollisuuksien takia, täytyy uudet tuotteet aina testata mahdollisten haittojen varalta. MFS-tuotteiden turvallisuutta tutkii IANH (International Alliance for NanoEHS Harmonization).

MFS-valmisteet aggregoituvat toisten MFS-molekyylien lisäksi myös muiden varauksellisten partikkelien kanssa ulko- ja sisäpintojen vetysidosten sekä van der Waals –voimien avulla. Samalla mekanismilla toimii myös polyakryyliamidi (PAM), minkä vuoksi MFS on luokiteltu hyvin potentiaaliseksi vaihtoehdoksi PAM:lle maan stabilointiaineena (Orts ym. 1999, 2000, 2007).

Stabilointiaineena toimimisen lisäksi MFS saattaa soveltua myös flokkulantiksi, eli vesisuspensiossa maahiukkasia yhteenliittäväksi komponentiksi. Koska MFS:n varausominaisuuksia voidaan manipuloida, riippuu tuotteiden flokkausteho polymeerimolekyylin ja maahiukkasen välisen vuorovaikutuksen voimakkuudesta, maahiukkasen ja polymeerimolekyylin fyysisestä koosta sekä muiden ionien läsnäolosta vesifaasissa (Orts ym. 2000). PAM-valmisteiden tapaan MFS:ien toiminta flokkulantteina perustuu elektrostaattiseen vuorovaikutukseen polymeerin ja maahiukkasen välillä. Anioniset MFS:t pidäytyvät maahiukkasen pinnalle ”siltoina” palvelevien divalenttisten kationien välityksellä, kun taas kationiset MFS:t pidäytyvät maahiukkasen kationinvaihtopinnalle suoraan. Tämän seurauksena hiukkaset aggregoituvat suuremmiksi partikkeleiksi ja sedimentoituvat (Valtanen 2004).

## 1.4 Tutkimuksen tavoitteet

MFS-valmistetta voidaan tuottaa monilla menetelmillä kuten puuperäistä selluloosaa pilkkomalla tai *Gluconacetobacter xylinus* -bakteerilajin metabolia-tuotteista (Kramer ym. 2006). Tässä tutkimuksessa keskitytään vain kasvi-peräisen, koivusta jalostetun MFS:n ominaisuuksiin. Tavoitteena oli selvittää kasvipärisen MFS:n kaupallista potentiaalia maanparannusaineena. Tärkeää oli ratkaista miten MFS:ää tulisi kemiallisesti ja fysikaalisesti muokata, jotta se soveltuisi maanparannukseen parhaiten. Lisäksi tutkimuksessa pohdittiin polymeerivalmisteiden optimaalisia lisäysmääriä. Tutkimukseen ei otettu mukaan bakteeriperäisiä MFS-valmisteita, jotta eriluonteisten kasvipärisen MFS:ien ominaisuuksien tarkastelu olisi mielekkäämpää.

Tutkimuksessa oli tarkoitus tuottaa uutta tietoa MFS:n soveltuvuudesta erityisesti kuivien maiden eroosio-ongelmien hoitoon. Kuivien maiden fysikaalis-kemialliset ominaisuudet, kuten vesitalous ja orgaanisen aineksen pitoisuus, poikkeavat merkittävästi kosteiden maiden ominaisuuksista, minkä vuoksi näiden tulokset eivät ole keskenään vertailukelpoisia (Bergsma & Kamphorst 1986). Aikaisemmissa tutkimuksissa MFS-tuotteet on todettu olevan heikompi-tehoisia sekä stabilointiaineina että flokkulantteina PAM-valmisteisiin nähden. Kokeiden tarkoituksena oli selvittää minkälaisia MFS-valmisteet ovat teholtaan stabilointi- ja flokkaustarkoituksiin käytettyinä PAM:iin verrattuna.

Lähtökohtaisesti stabilointiaineena toimimisen kannalta olennaista on se, kuinka paljon polymeerisuoja kestää vettä ja kuinka voimakas sen vuoro-vaikutus maa-aggregaattien kanssa on. Jos maan pinnalle kuivuneen ohuen polymeerikalvon vesikestävyys on heikko, polymeerin suojaava vaikutus jää lyhytaikaiseksi. Jos taas polymeerin ja maa-aggregaatin välinen vuorovaikutus on heikko, polymeeri kulkeutuu maaprofiilissa syvemmälle käsittelyn yhteydessä. Tämän seurauksena polymeeri ei suojaa pintamaan aggregaatteja, minkä vuoksi se ei lisää maan eroosiokestävyyttä. Kokeissa saatujen tulosten ja tehtyjen havaintojen avulla pohdittiin polymeerivalmisteiden reaktiomeka-nismeja, maan fysikaalis-kemiallisten ominaisuuksien vaikutusta valmisteen tehokkuuteen, arvioitiin käytettyjä mittausmenetelmiä ja niiden kehittelytarvetta.

Laboratoriokokeissa pyrittiin selvittämään ominaisuuksiltaan erilaisten maahiukkasten ja polymeerimolekyylien vuorovaikutuksia erilaisissa ympäristöissä. Koska käytössä ei ollut valmiita tutkimusmenetelmiä, aloitettiin tutkimuksen kokeellinen osuus laajoilla esikokeilla, joissa selvitettiin erilaisten testien soveltuvuutta tutkittavien ilmiöiden seuraamiseen. Stabilointikokeissa testattiin miten MFS vaikuttaa maamurujen mekaaniseen kestävyYTEEN tuulen ja veden kuluttavaa rasitusta vastaan. Polymeerivalmisteet levittyvät maanäytteidEN päällimmäisten aggregaattien pinnoille ja muodostavat vettäläpäisemättömän kalvon, joka suojaa maata eroosiolta. Esimerkiksi Sojka ja Lentz (1996a) havaitsivat, että anioninen polyakryyliamidi lujittaa aggregaattien rakennetta ja sitoo maahiukkasia yhteen. Tämän vuoksi myös tässä tutkimuksessa polymeerien maahiukkasia yhteenliittävää vaikutusta tarkasteltiin hienojakoisella ja ilmakeivillä maa-aineksella tehdyssä esikokeessa.

Flokkulointikokeissa selvitettiin miten polymeerivalmisteet kykenivät sitomaan maahiukkasia yhteen vesiympäristössä. Anioniset polymeerivalmisteet jätettiin kokeista pois, koska suspensioidEN valmistamiseen käytettiin vain deionisoitua vettä, jossa anioniset valmisteet eivät esikokeiden perusteella toimineet. Näin tuloksissa saatiin korostettua flokkaamisen reaktiomekanismeja.

Polymeerien stabilointi- ja flokkaustehokkuus riippuvat eniten valmisteen ja maan elektrostaattisesta vuorovaikutuksesta. Koska saveshiukkasten pinta-varaus on isomorfisen korvautumisen vaikutuksesta negatiivinen, ei negatiivisesti varattu polymeeri voi sitoutua pinnalle ilman kationeita toisin kuin kationisoitu polymeeri. Tämän vuoksi reaktiomekanismien ja vuorovaikutussuhteiden selvittämiseksi oli merkittävää selvittää koemaidEN fysikaalis-kemialliset eroavuudet. Myös Krentz ym. (2003) havaitsivat, flokkulantin soveltumista tiettyyn suspensioon ei voida ennustaa vain sähköisten ominaisuuksien ja molekyylikoon perusteella.

## 2 AINEISTO JA MENETELMÄT

### 2.1 Koemaat

Esikokeissa ja varsinaisissa aggregaattikokeissa käytettiin Suomen ympäristökeskuksen koekentältä Aurajoen varrelta peräisin olevaa multavaa hiesusavimaata (HsS\_1) sekä Laukaan koeasemalta saatua vähämultaista hiesumaata (Hs\_1). Suspensiokokeissa oli näiden lisäksi mukana Jokioisten Kotkanojalta peräisin oleva erittäin runsasmultainen hiesusavimaa (HsS\_2). Kaikki maat olivat ilmakehiä kokeiden alussa. Maiden ominaisuudet on esitetty taulukossa 1. Esikokeiden flokkulointitesteissä veteen suspendoidun aitosavimaan ominaisuuksia ei ole esitetty.

Koemaiden saves- ja hiesufraktioiden osuudet selvitettiin mekaanisen maa-analyysin avulla. Tämä suoritettiin ensin dispergoimalla maa 30-% vetyperoksidin, 2 M suolahapon ja 0,05 M natriumpyrofosfaatin avulla, minkä jälkeen suspensio fraktioitiin sedimentaatiomenetelmällä. Mekaanisen maa-analyysin tulokset on ilmoitettu kahden rinnakkaisen näytteen keskiarvona (taulukko 1).

Orgaanisen hiilen pitoisuus mitattiin TOC-laitteella (Elementar Vario MAX CN). Orgaanisen aineksen määrä saatiin kertomalla hiilipitoisuus 1,9:llä. Taulukossa 1 esitetyt orgaanisen aineksen pitoisuudet ovat kahden rinnakkaisen näytteen keskiarvoja. Samassa määrittämisessä saatiin myös orgaanisen typen määrä, jonka avulla voitiin laskea näytteiden C/N-suhde. Tämä suhdeluku kertoo orgaanisen aineksen laadusta: suhteen pieneneminen viittaa maan mikrobiologisen hajotuksen johdosta tapahtuvaan hiilipitoisuuden vähentymiseen (Paasonen-Kivekäs ym. 2009) sekä typen mobilisoitumisen tehostumiseen. Suuri orgaanisen aineksen pitoisuus ja pieni C/N-suhde viittaavat vastaavasti suureen humuspitoisuuteen, mikä esimerkiksi kertoo maan merkittävästä vedenpidätyskyvystä.

Koemaiden pH ja ominaisjohtokyky määritettiin samasta kertaalleen sekoitetusta ja yön yli seisseestä deionisoituun veteen 1:2,5 (V/V) tehdystä

suspensiosta. Mittaukset tehtiin kahtena rinnakkaisena näytteenä poisluettuna HsS\_2, josta pH ja ominaisjohtokyky määritettiin vain yhdestä näytteestä. Ominaisjohtokyky määritettiin Meter Lab CDM210 conductivity meter (Radiometer Copenhagen) -laitteella ja pH mitattiin Schott pH-Meter -laitteella.

Maiden efektiivinen kationinvaihtokapasiteetti ( $KVK_{ef}$ ) selvitettiin summa-menetelmällä. Ilmakuivaa koemaata punnittiin 5 g ja tästä uutettiin 1 M ammoniumkloridiliuoksen avulla maahiukkasten vaihtuvat kationit liuosfaasiin neljällä peräkkäisellä uutolla. Ammoniumkloridia kului uuttoon yhteensä 100 ml, josta 35 ml:sta määritettiin kokonaistyyppipitoisuus tislamalla. Uutteen osittainen tislauksen huomioitiin kertomalla laskettu  $KVK_{ef}$  2,86:lla (100 ml / 35 ml). Tämän jälkeen uutteen suodatettiin, laimennettiin 1:5 deionisoituun veteen ja analysoitiin induktiivisesti kytketyllä plasma-optisella emissiospektrometrilla (ICP-OES; Thermo Scientific iCAP 6000 Series).  $KVK_{ef}$  saatiin summaamalla Ca-, Mg-, K- ja Na-pitoisuudet (cmol(+)/kg) yhteen (taulukko 1). Lisäksi edellä mainituista kationien pitoisuuksista (cmol(+)/kg) laskettiin koemalle suhdeluku taulukkoon 1.

## 2.2 Polymeerivalmisteet

Polymeerivalmisteina käytettiin UPM:ltä saatua kemiallisesti muokkaamatonta (N\_NS), kemiallisesti anionisoitua (A\_NS) sekä kemiallisesti kationisoitua mikro-fibrilloitua selluloosaa (K\_NS). Verrokkeina stabilointikokeissa käytettiin Kemiran anionisoitua (A\_PAM) ja flokkulointikokeissa kationisoitua polyakryyliamidia (K\_PAM). Kontrollinäytteet käsiteltiin polymeeridisersion sijasta deionisoidulla vedellä. Kokeissa käytetyt polymeeridisersion sekä maa-suspensiot valmistettiin deionisoituun veteen kaikkien ulkopuolisten kemiallisten tekijöiden poissulkemiseksi sekä tutkittavien yhdisteiden ainespesifisten ominaisuuksien korostamiseksi.

**Taulukko 1.** Koemaiden ominaisuudet.

Maa	Hiesu (%)	Saves (%)	KVK <sub>ef</sub> (cmol(+)/kg)	Ca:Mg:K:Na <sup>*</sup>	Org. aines (%)	C/N-suhde	pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	EC (mS/cm)
Hs_1	56	26	3,04	97:17:4:1	1,7	5	6,0	0,18
HsS_1	41	48	4,44	124:37:10:1	4,0	9	5,8	0,18
HsS_2	50	38	9,45	252:35:12:1	16,8	18	5,8	0,91

<sup>\*</sup> Suhdeluku laskettu pitoisuuksista yksikössä cmol(+)/kg

## 2.3 Esikokeet

Tutkimuksen kokeellisen osuuden suunnittelua vaikeutti se, että resursseihin

sopivaa standardoitua menetelmää ei ollut saatavilla. Tämän vuoksi kokeet suunniteltiin vaiheittain edeten esikokeiden antamien tulosten ja kokemuksen perusteella. Esikokeiden suunnittelun pohjana hyödynnettiin aikaisemmissa tutkimuksissa käytettyjä koejärjestelyjä sekä fysikaalisen kemian ja fysiikan teorioita. Esikokeiden tuloksia ei raportoida tässä työssä yksityiskohtaisesti.

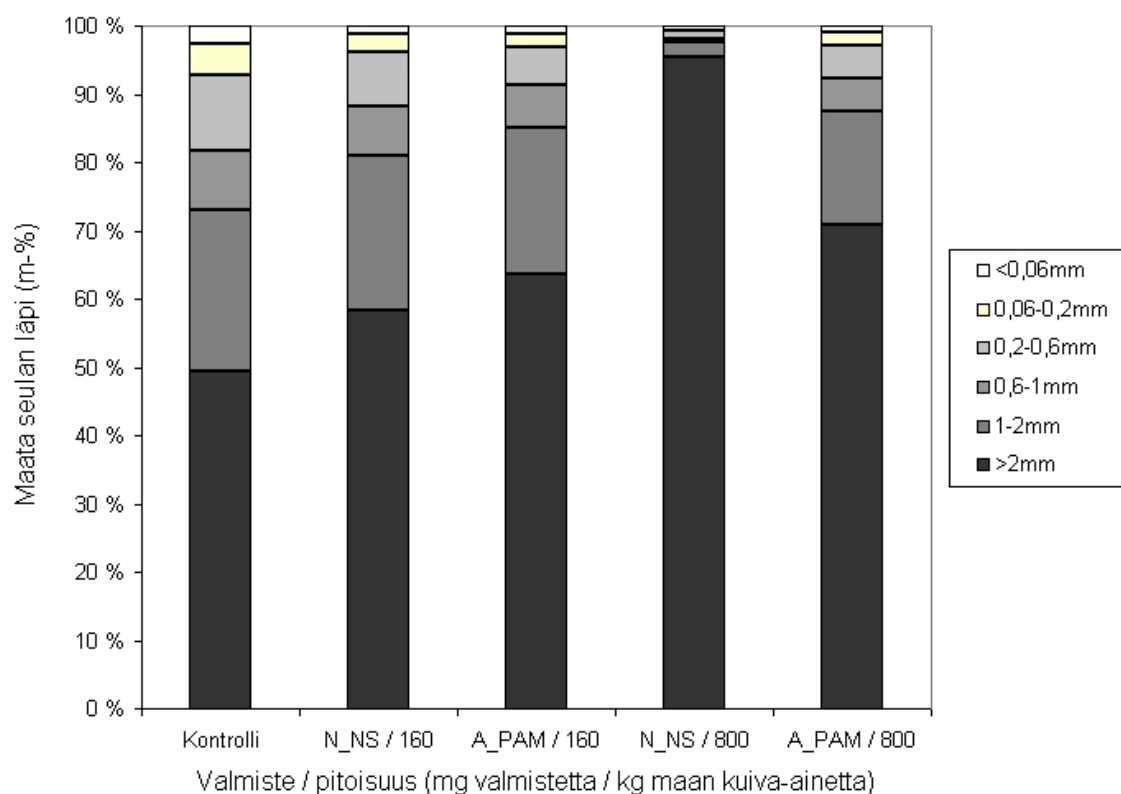
### *2.3.1 Stabilointikokeet maamuruilla ja jauhetulla maalla*

Alustavassa testissä käytettiin ilmakeivää HsS\_1-maata, joka oli seulottu <5 mm muruiksi. Toisena koemaana käytettiin ilmakeivää Hs\_1-maata, joka oli jauhettu hienoksi. Tutkittavana polymeerivalmisteena käytettiin N\_NS:aa ja verrokkina A\_PAM:a. Valmistetut levitettiin maanäytteisiin joko 0,05 tai 0,10 m-%:na dispersioina siten, että näytteen lisäyistasoksi polymeerin suhteen tuli 160 tai 800 ppm. Kontrollinäyte valmistettiin käsittelemällä maanäyte deionisoidulla vedellä.

Maamuruille tehtiin märkäseulonta, jossa määritettiin eri tavoin käsitellyistä maamuruista veden vaikutuksesta irronneen aineksen jakautuminen kolmeen eri kokoluokkaan. Kuivaseulonnassa testattiin käsiteltyjen maamurujen kestävyttä tuulen rasitusta vastaan flat sieve -kuivaseulomallitteella (Retsch Vibro 335) jakamalla muruista seulonnan aikana irronnut maa-aines kuuteen eri kokoluokkaan (kuva 1). Nämä kokoluokat punnittiin ja tulos suhteutettiin alunperin seulalle punnitun maan massaun. Aggregaattien mekaaninen kestävyys on kääntäen verrannollinen kuivaseulonnassa seulan läpäisseen maan massaun: mitä enemmän maata läpäisee seulan, sitä heikompia maamurut ovat mekaanista rasitusta vastaan. Kuivaseulonnan yhteydessä maapartikkelien yhteenliittymistä tarkasteltiin erillisellä testillä seulomalla käsin varovasti ilmakeivia käsiteltyjä näytteitä.

Tulokset osoittivat, että testissä käytetty horisontaalisesti tärisevä kuivaseulontalaite soveltuu paremmin kuvaamaan maan mekaanisen rasituksen kestävyttä kuin maan tuulieroosion sietokykyä. Toisaalta tuulieroosiolle altis





**Kuva 1.** Esikoe polymeerivalmisteiden käytöstä stabilointiaineina <5 mm seulotun HsS\_1-savimaan aggregaatteihin. Eri väriset palkit kuvaavat eri maan partikkelikokoja kuivaseulonnan jälkeen. Seulan läpäisseen maan massa on suhteutettu seulalle punnittuun maan kokonaismassaan.

maa on partikkelikooltaan <0,42 mm (Chepil 1951), minkä vuoksi seulonnan yhteydessä hienontuvan maa-aineksen määrän kasvu kertoo tuulieroosioherkkyyden kasvusta. Tämän vuoksi kuivaseulonnan voidaan olettaa kuvaavan myös maan alttiutta tuulieroosiolle. Yleisesti tarkempaan menetelmänä tuulieroosion kestävyuden testaamiseen pidetään pyörivää kuivaseulomalaitetta (rotary sieve), jota on käytetty 1940-luvulta lähtien (Lyles ym. 1970). Toinen nykyään yleisemmin käytetty tuulieroosion alttiutta mittaava menetelmä on tuulisimulaattori, jossa maanäyte altistetaan voimakkaalle tuulelle. Lisäksi havaittiin, että mittaustulosten hajontojen pienentämiseksi olisi käytettävä tiettyä murukokoa. Lopullisiin kokeisiin valittiin läpimitaltaan 1-2 mm aggregaatit, joita esimerkiksi Kemper ja Rosenau (1986) käyttivät tutkimuksissaan aggregaattien kestävyuden määrittämiseen.

### 2.3.2 Stabilointikokeet hienojakoisella aineksella

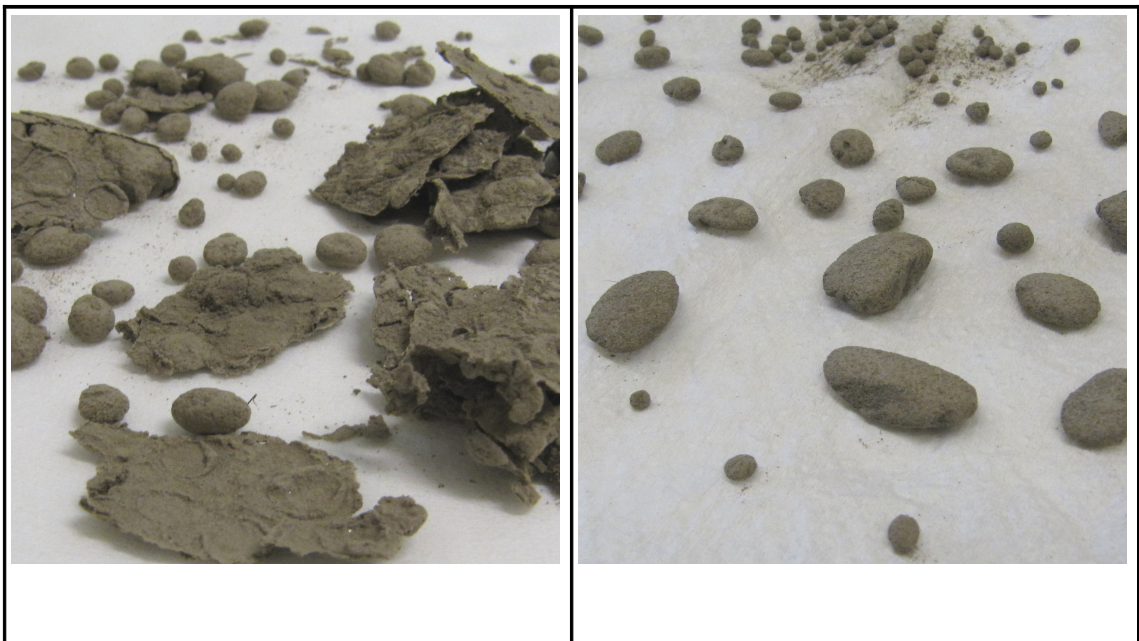
Hienojakoisella aineksella tehdyssä esikokeessa oli tavoitteena selvittää, miten polymeerivalmisteet vaikuttavat maa-aineksen aggregoitumiseen sekä liettymisen synnyttämän kuorettumisen paksuuteen. Samoista näytteistä pyrittiin kuivaseulonnan avulla löytämään yhteys maan pintakuorettuman paksuuden ja seulan läpäisseen maa-aineksen massan välillä. Testeissä käytettiin HsS\_1- ja HsS\_2-maata, jotka oli seulottu 0,06-0,2 ja 0,2-1 mm kokoluokkiin. Maanäytteet käsiteltiin lisäämällä niihin 80,3 g 0,05 tai 0,1 % (w/w) N\_NS-, A\_NS- tai K\_NS-dispersiota siten, että lopullinen polymeeripitoisuus näytteissä oli 45 tai 90 kg/ha. Verrokkina käytettiin A\_PAM-dispersiota ja kontrollina deionisoidulla vedellä kostutettuja näytteitä. Käsiteltyt näytteet ilmakeivattiin ja niistä mitattiin muodostuneen pintakuorettuman paksuus mittanauhalla. Tämän jälkeen niiden mekaanisen rasituksen kestävyys testattiin kuivaseulonnalla ja äkillisen kostumisen aiheuttaman rasituksen kestävyys märkäseulonnalla. Maanäytteitä kuivaseulottiin 3 kertaa 10 minuutin ajan 0,63 mm silmäkoon seulalla ja märkäseulottiin 3 minuutin ajan 0,25 mm silmäkoon seulalla.

Testien perusteella ainoastaan A\_PAM-valmisteella oli positiivinen vaikutus HsS\_1-murujen mekaaniseen kestävyyskykyyn. Kaikki kemiallisesti muokatut polymeerivalmisteet (A\_NS, K\_NS ja A\_PAM) paransivat kuitenkin merkittävästi aggregaattirakenteen kestävyyttä äkillistä kostumista vastaan. Dispersiot vaikuttivat eri kokoluokan murujen fysikaalisiin ominaisuuksiin eri tavoin. Esimerkiksi 0,05 % (w/w) A\_PAM-valmisteella käsiteltäessä HsS\_1:n hienojakoisen aineksen (0,06-0,2 mm) pintakuorettumasta tuli kuivattuna paksu ja kova, mutta karkeamman aineksen (0,2-1 mm) pintakuorettumasta ohut ja heikko. Yleisesti ottaen käytetty mittaustapa näytti soveltuvan hienojakoisen aineksen stabiloimisen tutkimiseen. Kuorettuman paksuuden mittaaminen oli kuitenkin subjektiivista ja hankalaa. Tämä pyrittiin huomioimaan varsinaisissa aggregaattikokeissa.

Testien tuloksista pääteltiin, että polymeeridispersiot käyttäytyivät samalla tavalla riippumatta siitä, kuinka suuria ilmakeivoksia pitkin ne pääsivät kulkeutumaan maahan. Polyakryyliamidi jäi suuren viskoottisuutensa ja

voimakkaan vuorovaikutuksen vuoksi aina maan pinnalle ja muodosti vahvan pinnoitteen murujen päälle. Mikro fibrilloidut selluloosat sen sijaan imeytyivät maahan ripeästi, jolloin polymeeriä kulkeutui syvemmälle ja suoja jäi heikommaksi. Esikokeiden valossa mikro fibrilloidun selluloosan tehokkuus ehkäistä pintaeroosiota jäi todennäköisesti systemaattisesti PAM:n alapuolelle.

Edellä mainituista tuloksista huolimatta testissä voitiin silmämääräisesti havaita, että K\_NS:llä ja A\_NS:llä oli vaikutusta maan pintakerroksen kestävyteen ja mahdollisesti hienon maan aggregoitumiseen (kuva 2). Ne voisivat olla tehokkaita vähentämään tuulen kuluttavaa ja kuljettavaa vaikutusta hienojakoisilla mailla. Tulos viittaa myös siihen, että kuivaseulontamenetelmää voidaan käyttää tuulieroosioriskin arviointiin, mutta käsiteltävän maanäytteen tulisi olla paksuudeltaan merkittävästi ohuempi selkeiden eroavuuksien havaitsemiseksi. Testin perusteella seulan läpäisseiden näytteiden maa-ainesten massojen suhde ei riippunut merkittävästi kuivaseulonta-ajasta. Tämän vuoksi varsinaisissa aggregaattikokeissa maita seulottiin 10 minuutin ajan.



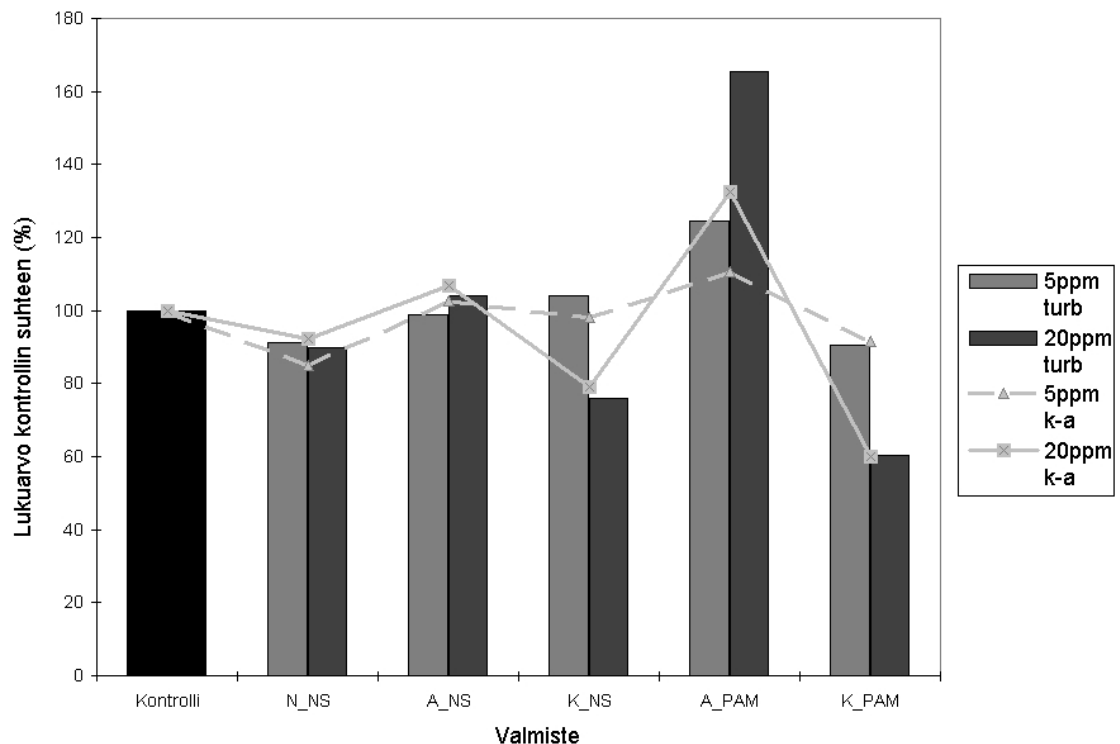
**Kuva 2.** HsS\_2-maan 0,06-0,2 mm fraktion pintakerros K\_NS:llä käsitellyssä (vasemmalla) ja deionisoidulla vedellä käsitellyssä (oikealla) näytteessä 30 minuutin kuivaseulonnan jälkeen.

### 2.3.3 Kalsiumlisäyksen vaikutus suspensiokokeissa

Suolavahvuuden vaikutuksen selittämiseksi tehdyssä esikokeessa käytettiin kosteaa aitosavea, jota oli suspendoitu deionisoituun veteen. Maa-vesi-suspensiota pipetoitiin mittalasiin 100 ml. Tämän jälkeen mittalasiin pipetoitiin 0,015 % (w/V) N\_NS-, A\_NS-, K\_NS-, A\_PAM- tai K\_PAM-dispersiota 5 ml ja deionisoitua vettä 45 ml tai dispersiota 20 ml ja di-vettä 30 ml, minkä tuloksena polymeerin pitoisuus suspensiossa oli 5 tai 20 ppm. Osaan näytteistä liuotettiin joko kalsiumsulfaattia (teollisuuskipsi, TK) tai kalsiumoksidia (piippukalkki) liuoksen ionivahvuuden ja kalsiumpitoisuuden kasvattamiseksi. Lisätyn teollisuuskipsin pitoisuus (40 mg/l) oli lähellä Bartholomewin (2003) käyttämää määrää ja piippukalkkia lisättiin 300 mg/l. Dispersioiden annettiin vaikuttaa maasuspensioihin 3-7 vuorokauden ajan. Testin päätteeksi maa-polymeeri-suspensioista otettiin 7 cm syvyydeltä 30 ml näyte, jonka sameus mitattiin turbidimetrillä. Näytteen kuiva-ainepitoisuus määritettiin kuivattamalla neste lämpökaapissa ja punnitsemalla jäljelle jäänyt maa.

Tuloksista voitiin päätellä, että maasuspension turbiditeetti on suoraan verrannollinen liuosfaasin kuiva-ainepitoisuuteen. Tämän vuoksi eri polymeerivalmisteiden dispersioiden aiheuttamaa lievää sameutta ei välttämättä tarvitse huomioida tuloksissa. Ilman ylimääräistä kalsiumin lähdettä ainoastaan kationiset polymeerivalmisteet kirkastivat suspensiota (kuva 3), minkä vuoksi anionisia valmisteita ei otettu mukaan lopullisiin suspensiokokeisiin. Myös Aly ja Letey (1988) havaitsivat anionisten PAM-polymeerien stabiloivan suspensiota, jos vedessä ei ole kationeja. Tämä johtuu siitä, että anionisten polymeerien tehokkuus flokkulantteina perustuu elektrostaattiseen vuorovaikutukseen polymeerimolekyylin ja maahiukkasen välillä kationisiltojen avulla sekä osmoottiseen vuorovaikutukseen.

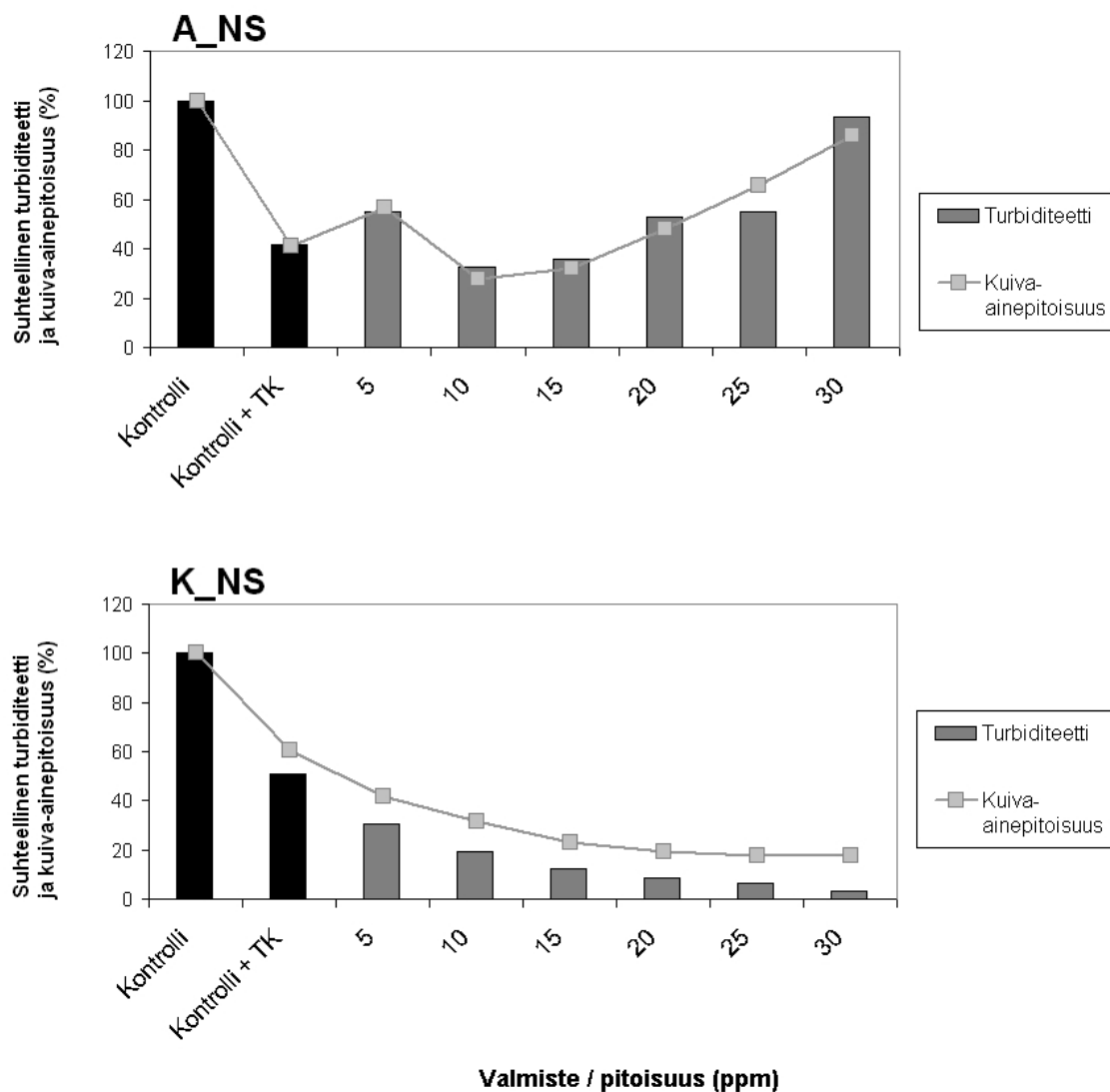
Testeissä havaittiin myös, että kipsiä sisältävien suspensioiden kirkastuminen riippui merkittävästi lisätyn polymeerivalmisteen konsentraatiosta. Lisäksi polymeerin varausominaisuudet vaikuttivat sen reaktioon eri pitoisuuksilla. Esimerkiksi anioninen MFS flokkasi maata parhaiten pitoisuudella 10 ppm, mutta kationisen MFS:n teho parani pitoisuuden kasvaessa (kuva 4).



**Kuva 3.** Suspensioiden sameus 7 vuorokauden jälkeen eri käsittelyissä ja lisäystasoilla. Kuvassa pylväät kuvaavat turbiditeettilukemia ja viivat kuiva-ainepitoisuuksia. Turbiditeetin ja kuiva-aineen yksiköt ovat % kontrollinäytteen lukeman suhteen.

Testin perusteella anionisen valmisteen vaikutus perustuu siihen, että flokkaus-teho paranee valmistepitoisuuden kasvaessa, kunnes kaikki kipsi on sitoutunut polymeereihin. Tämän jälkeen ylimääräinen anioninen polymeeri jää liuosfaasiin stabiloimaan suspensiota.

Kationisen MFS:n tehon paraneminen puolestaan johtuu kipsin kalsiumin tavoin polymeerin ja maahiukkaspinnan välisestä positiivisesta elektrostaattisesti vuorovaikutuksesta (kuvat 3 ja 4). Mitä suurempi polymeeripitoisuus suspensiossa on, sitä suurempi osa hiukkaspintojen negatiivisesta varauksesta kumoutuu. Kationisoitu MFS alkaa oletettavasti kuitenkin stabiloimaan suspensiota polymeeripitoisuuden ylittäessä varauspaikkojen kapasiteetin. Kipsiä ei kuitenkaan otettu mukaan lopullisiin kokeisiin, koska kokeen tavoitteena oli tarkastella valmisteiden toimintaa ilman ylimääräisiä kationeita. Lisäksi molempien kationinlähteiden ollessa läsnä suspensiossa saman-



**Kuva 4.** Anionisen (A\_NS, ylempi) ja kationisen (K\_NS, alempi) turbiditeetti 40 mg/l kationilisällä 3-4 vuorokauden jälkeen eri valmistepitoisuuksilla. Pylväät kuvaavat kontrollin suhteen laskettuja sameuslukemia ja viivat suhteellisia kuiva-ainepitoisuuksia.

aikaisesti alkavat kationit kilpailemaan varauspaikoista. Esikokeissa käytetty dispersioiden vaikutusaika (3-7 vrk) todettiin turhan pitkäksi simuloimaan realistista flokkulanttisovellusta, joten lopullisissa kokeissa vaikutusaikaa lyhennettiin vuorokauteen.

## 2.4 Varsinaiset kokeet

### 2.4.1 Stabilointikokeet

Koejärjestelyt suunniteltiin esikokeiden ja aikaisempien kirjallisuudessa raportoitujen kokeiden pohjalta. Stabilointikokeissa ilmakeivä maanäytteet käsiteltiin polymeeridisersiona pipetoimalla. Käsittely tehtiin pienissä erissä, jotta dispersio leviäisi mahdollisimman tasaisesti maanäytteen pinnalle. Sen jälkeen murujen annettiin kuivua uudestaan ilmakeiviksi. Käsittelytapa kuvaa kuivan alueen maan tilannetta, jossa maa ehtii kuivua jokaisen kastelun ja vesisateen välillä.

#### 2.4.1.1 Maanäytteiden käsittely polymeereillä

Kokeessa käytettiin HsS\_1- ja Hs\_1-maita, jotka oli seulottu 1-2 mm muruiksi. Maata punnittiin 200 g muovirasiaan 2,5 cm paksuiseksi kerrokseksi. Murujen päälle pipetoitiin 80,3 g kaksi vuorokautta aikaisemmin valmistettua 0,05 tai 0,1 % (w/w) polymeeridisersiona 10 g:n erissä 15 minuutin välein. Käsittelyn jälkeen maanäytteiden polymeerikonsentraatio oli 45 tai 90 kg/ha. Polymeeri-valmisteina kokeessa käytettiin N\_NS-, A\_NS- ja K\_NS-disersiona. Verrokkina käytettiin A\_PAM-disersiona ja kontrollinäyte valmistettiin käsittelemällä maa deionisoidulla vedellä polymeeridisersiona sijaan. Käsittelyn jälkeen maanäytteitä kuivatettiin 3 vuorokauden ajan +21 °C tasalämpöhuoneessa. Kaikki käsittelyt tehtiin kolmelle rinnakkaiselle näytteelle.

#### 2.4.1.2 Märkäseulontakokeet

Märkäseulonnassa noudatettiin kokeessa käytetyn muruanalysoittorin (Eijkelkamp Wet Sieving Apparatus) valmistajan työohjeita maa-aggregaattien stabiilisuuden mittaamiseksi. Ilmakeivää, polymeeridisersiona käsiteltyä maa-

näytettä lusikoitiin 4,00 g seulalle, jonka silmäkoko oli 0,25 mm. Erilliseen metallilieriöön punnittiin 100 g deionisoitua vettä. Seula maanäytteineen asetettiin laitteen seulatelineeseen ja vettä sisältänyt metallilieriö seulan alle. Tämän jälkeen näyte kävi läpi 3 minuutin märkäseulontaohjelman. Maanäytteitä ei esikostutettu ennen märkäseulontaa.

Seulonnan päätteeksi seulan päälle jäänyttä maa-ainesta kuivatettiin seulassa huoneenlämpötilassa 2 vuorokauden ajan. Seulan läpi metallilieriön veteen päätynyt dispergoitunut maa-aines kuivatettiin ilmakeivaksi +105 °C lämpökaapissa ja punnittiin tämän jälkeen. Seulan päälle jäänyt maa ajettiin uudestaan ilmakeivana samalla märkäseulontaohjelmalla ja seulan läpäisseen maa-aineksen massa määritettiin kuten edellä. Maan vedenkestävyys määritettiin laskemalla märkäseulonnassa seulan läpäisseen maan massan suhde seulan läpäisseen kontrollinäytteen massa. Käsittely suoritettiin kolmelle rinnakkaiselle näytteelle, joiden suhdelukujen keskiarvoista yhdessä pintakuorettuman paksuuksien kanssa piirrettiin graafinen kuvaaja.

#### 2.4.1.3 Kuivaseulontakokeet

Maamurujen mekaanisen rasituksen kestävyys ja alttius tuulieroosiolle arvioitiin kuivaseulonnalla. Toimenpide ja siihen liittyvät laiteasetukset määritettiin esikokeiden perusteella. Polymeeridisersiolla käsiteltyä ilmakeivaa maata lusikoitiin 100,0 g seulalle, jonka silmäkoko oli 0,63 mm. Chepil (1951) havaitsi, että tuulelle altis maa-aines on partikkelikooltaan alle 0,42 mm, minkä perusteella käytetty seulakoko valittiin. Punnituksen yhteydessä maanäytteen kovuutta arvioitiin aistinvaraisesti ja pintakuorettuman paksuutta mittanauhan avulla.

Maanäytteen sisältänyt seula asetettiin Retsch Vibro 335 -kuivaseulontalaitteeseen, jolla maata seulottiin 10 minuutin ajan. Sen jälkeen punnittiin seulan läpäisseen maa-aineksen massa. Varsinaisten näytteiden tulosten ja kontrollinäytteiden tulosten vertailu tehtiin laskemalla massojen suhdeluku. Vastaavasti laskettiin suhdeluku myös näytteiden pintakuorettumien paksuuksille. Näytteistä



tehtiin kolme rinnakkaista, joiden massojen suhdeluvuista piirrettiin graafinen kuvaaja.

#### *2.4.2 Suspensiokokeet*

Tutkimusmenetelmäksi sovellettiin Bartholomewin (2003) kehittämää menetelmää. Suspensiokokeet tehtiin kolmella maalla ja kahdella maa-aineksen kokoluokalla. Kokeissa havainnollistettiin tilannetta, jossa hienojakoista maata on suspendoitunut vähäsuolaiseen valumaveteen. Suspension sameuden voimakkuuden oletetaan olevan suoraan verrannollinen erodoituvan maa-aineksen määrään. Pahimmassa tapauksessa veden kuljettama maa-aines on hyvin ravinteikasta ja suurempaan vesiympäristöön päätyessään se desorboi esimerkiksi fosforia ja lisää vastaanottavan vesistön rehevöitymisriskiä. Kokeessa pyrittiin kuvaamaan polymeerien vuorovaikutusta erilaisten maalajien ja erikokoisten maapartikkelien kanssa.

##### *2.4.2.1 Koejärjestelyt*

Kokeessa käytettiin <0,06 mm:n ja 0,06-0,2 mm:n kokoluokkiin seulottuja koemaita, joita punnittiin 30 ml turbiditeettiputkiin 0,100 g. Putkiin pipetoitiin 29,8 tai 29,4 ml deionisoitua vettä ja tämän jälkeen 24 tuntia aiemmin valmistettua 0,03 % (w/V) polymeeridispersio 0,2 tai 0,6 ml. Lopullisen suspension polymeeripitoisuudeksi tuli 2 tai 6 mg/l. Kontrollinäytteeseen pipetoitiin ainoastaan 30 ml deionisoitua vettä. Maa-suspensioita ravistettiin putkissa kaksi kertaa 10 sekunnin ajan: ensin heti veden pipetoimisen jälkeen, jotta maa olisi suspendoituneena homogeenisesti veteen, ja toisen kerran heti polymeeridisersion pipetoimisen jälkeen, jotta polymeerivalmiste sekoittuisi suspensioon mahdollisimman hyvin. Välittömästi jälkimmäisen ravistelun jälkeen suspensiosta määritettiin sameus (NTU) turbidimetrillä (Hach 2100N Turbidimeter) 0,5-1 minuutin välein ajanhetkillä 0-10 min sekä 1 vrk. Flokkulanttien vaikutusta seurattiin suspensioiden sameuksien muutoksina

kontrollinäytteen sameuteen verrattuna. Kaikki kokeet tehtiin kolmella rinnakkaisella näytteellä, joiden suhteellisten sameuksien keskiarvoista piirrettiin graafinen kuvaaja.

### *2.4.3 Tilastolliset menetelmät*

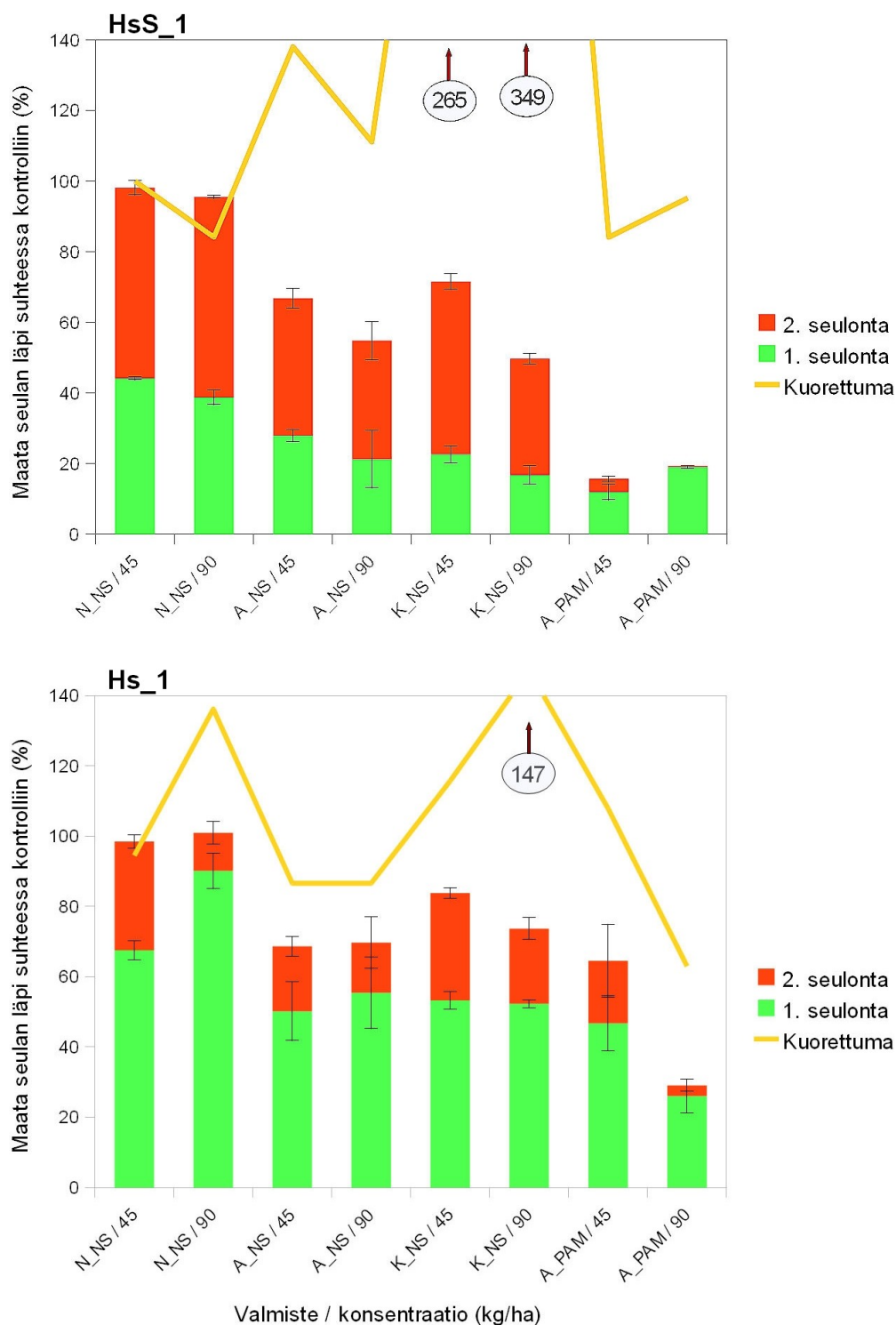
Aggregaattikokeiden tulosten tarkastelussa hyödynnettiin PASW Statistics -tilastotyökalua. Ohjelmaa käytettiin yksisuuntaisen varianssianalyysin tekemiseen. Analyysi mittaa, onko kahdella eri käsittelyllä asetetun merkitsevyystason (5 %) ylittävää eroavuutta mitattavaan suureeseen. Koejäsenten välisten poikkeavuuksien paikallistamiseksi käytettiin Tukeyn testiä. Aggregaattikokeissa analyyseillä tarkasteltiin eri valmisteiden ja pitoisuuksien vaikutuksen merkitsevyyttä seulan läpäisseen maan kontrollinäytteeseen suhteutettuun massaan. Aggregaattikokeissa tarkasteltiin myös käsittelyjen eroja pintakuorettuman paksuudessa eri käsittelyjen välillä.

## **2.5 Tulokset**

### *2.5.1 Polymeerivalmisteiden stabilointikyky*

#### 2.5.1.1 Maamurujen vedenkestävyys

Kuvassa 5 on esitetty HsS\_1- ja Hs\_1-koemaiden 1-2 mm kokoluokan murujen kestävyys veden dispergoivaa vaikutusta vastaan. Siitä nähdään, että eri valmisteiden stabilointitehokkuuksissa oli eroja. Suurimmat eroavuudet olivat havaittavissa kahdesta märkäseulonnasta jälkimmäisen kohdalla. Ainoastaan N\_NS-valmiste ei lisännyt kestävyyttä kontrolliin verrattuna. Kemiallisesti muokatut MFS-polymeerit (A\_NS ja K\_NS) sen sijaan vähensivät dispergoituneen maan määrää 28–50 %. A\_PAM-valmiste paransi murujen kestävyyttä



**Kuva 5.** HsS\_1- ja Hs\_1-maiden 1-2 mm murujen märkäseulonnassa 0,25 mm:n seulan läpäisseen maa-aineksen %-osuus kontrollinäytteen seulontatuloksesta (w/w) kahdessa peräkkäisessä märkäseulonta-ajossa. Pylväiden pystyjanaat esittävät keskihajontoja. Näytteen pintakuorettuman paksuuden osuus kontrollin kuorettuman paksuudesta on esitetty viivadiagrammina.

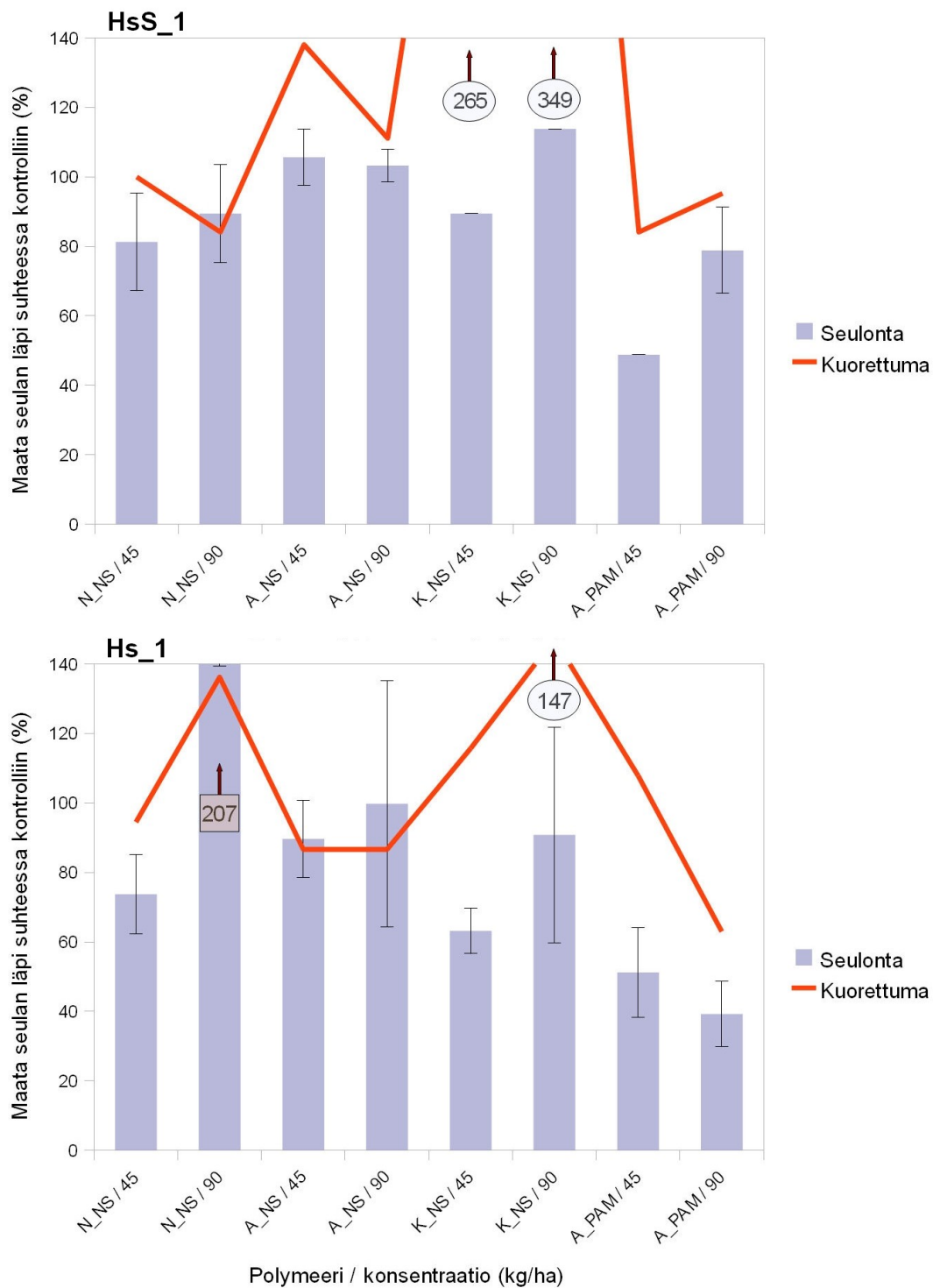
äkillistä kostumista vastaan selkeästi parhaiten, noin 84 %. Pintakuorettuman paksuuden ja näytteen vedenkestävyyden välillä ei havaittu selkeää yhteyttä.

Kaikilla MFS-valmisteilla HsS\_1-maasta ensimmäisessä märkäseulonnassa irronneen maa-aineksen määrä oli hieman pienempi kuin jälkimmäisessä ajossa saatu tulos. Sen sijaan A\_PAM-valmisteella irtosi maa-ainesta molemmilla lisäystasoilla ensimmäisessä ajossa enemmän kuin jälkimmäisessä ajossa. MFS-valmisteista ainoastaan K\_NS:n kohdalla pitoisuus vaikutti selvästi murujen vedenkestävyyteen: se oli parempi suuremmalla lisäystasolla. A\_NS-valmisteen vaikutus sen sijaan oli sama molemmilla lisäystasoilla. N\_NS:n kohdalla polymeeripitoisuudella ei ollut tilastollisesti merkitsevää vaikutusta murujen kestävyyteen. A\_PAM:lla puolestaan polymeeripitoisuuksien vaikutusten erot näkyivät vain ensimmäisessä märkäseulonta-ajossa.

Vaikka A\_NS-, K\_NS sekä A\_PAM-käsittelyt paransivat Hs\_1-murujen vedenkestävyyttä, oli valmisteiden vaikutus vaatimattomampi verrattuna HsS\_1-muruihin (kuva 5). Valmistepitoisuudesta riippumatta A\_NS-näytteiden märkäseulonnassa seulan läpäisi vain noin 30 % vähemmän maata kuin kontrollinäytteestä. K\_NS-näytteissä vähennys oli 16–26 %. Tässäkin maassa A\_PAM oli tehokkain vesieroosion ehkäisijä. N\_NS-valmisteella pienempi lisäystaso tuotti merkittävästi paremman suojan dispergoitumista vastaan ensimmäisessä seulonta-ajossa. HsS\_1-koemaan tavoin ei Hs\_1-maassa pintakuorettuman paksuuden ja näytteen vedenkestävyyden välillä havaittu selkeää yhteyttä.

#### 2.5.1.2 Maamurujen kestävyys mekaanista rasitusta vastaan

Polymeerivalmisteiden vaikutus HsS\_1- ja Hs\_1-maiden mekaanisen rasituksen kestävyys lisääjänä jäi vaatimattomammaksi kuin veden aiheuttaman dispergoituvuuden vähentäjänä (kuva 6). K\_NS oli MFS-valmisteista ainoa, jonka havaittiin parantavan tilastollisesti merkitsevästi HsS\_1-murujen mekaanisen rasituksen kestävyttä, mutta vaikutus oli parhaimmillaankin vain noin 11 % kontrollinäytteeseen verrattuna. Myös N\_NS-valmiste lisäsi murujen mekaanista kestävyttä (11–19 % lisäystä määrästä riippuen), mutta rinnak-



**Kuva 6.** Eri polymeerivalmisteilla käsitellyistä HsS\_1- ja Hs\_1-muruista kuivaseulonnassa irronneen maa-aineksen suhteelliset massat (w/w) kontrolliin verrattuna. Pylväiden pystyjanat kuvaavat rinnakkaisnäytteiden keskihajontoja. Viivadiagrammi esittää näytteen pintakuorettuman suhteellista paksuutta kontrollinäytteeseen verrattuna.

kaisnäytteiden välisen suuren hajonnan vuoksi vaikutus jäi epäselväksi. A\_NS valmisteella ei näyttänyt olevan lainkaan vaikutusta. Tehokkaimmin toimi A\_PAM, joka paransi HsS\_1-murujen mekaanista kestävyyttä parhaimmillaan 51 %.

Pienempi polymeeripitoisuus näytti suojaavan HsS\_1-muruja tehokkaammin mekaaniselta rasitukselta kuin suurempi pitoisuus. Ainoa poikkeus tästä oli A\_NS, jonka molemmat lisäyستasot toimivat yhtä heikosti. A\_PAM oli ainoa valmiste, jonka lisäyستasolla oli tilastollisesti merkitsevä vaikutus. Polymeerivalmisteiden vaikutusta Hs\_1-murujen mekaanisen rasituksen kestävyteen ei voitu määrittää luotettavasti rinnakkaisnäytteiden suuren hajonnan vuoksi.

Hs\_1-maassa N\_NS-valmiste vaikutti selkeästi murujen mekaanisen rasituksen kestävyteen. Pienemmällä N\_NS-pitoisuudella oli tilastollisesti merkitsevä positiivinen vaikutus, mutta suuremmalla pitoisuudella negatiivinen. Muiden polymeerivalmisteiden vaikutukset olivat hyvin samankaltaiset kuin HsS\_1-murujen tapauksessa: K\_NS oli pienemmällä lisäyksellä MFS-valmisteista tehokkain ja A\_NS-valmisteella ei havaittu lainkaan vaikutusta. Anioninen PAM oli selkeästi tehokkain hiesumurujen stabiloija. Se tuotti kaikkein kestävimmän rakenteen suuremmalla 90 kg/ha lisäyستasolla.

#### 2.5.1.3 Polymeerivalmisteiden aikaansaamat kalvorakenteet

Eri dispersiot vaikuttivat eri tavoin pintojen ominaisuuksiin. Kuvasta 7 näkyy, että N\_NS:n vaikutuksesta HsS\_1-murujen pinta ei poikkea ulkoisesti deionisoidulla vedellä käsitellyn dispergoituneen kontrollinäytteen pinnasta. Sen sijaan A\_NS tuotti HsS\_1-murujen pinnoille yhtenäisen kiiltävän kalvon. Kalvon kiiltävyyteen vaikutti selkeästi polymeerivalmisteen lisäyستaso: suurempi 90 kg/ha lisäyستas tuotti kiiltoa enemmän kuin pienempi lisäyستas. Myös K\_NS ja A\_PAM säilyttivät hyvin näytteiden mururakenteen, eikä näissä muodostunut selkeästi erottuvaa kalvorakennetta. K\_NS:llä käsiteltyjen murujen seasta tosin erottui paikoittain kimaltelevaa polymeeria. Toisaalta nämä valmisteet aiheuttivat näytteen pinnan halkeilua. Maahan lisätyn polymeerin määrä vaikutti K\_NS:n ja

A\_PAM:n tapauksissa eri tavoin. Siinä missä K\_NS:n pienempi 45 kg/ha lisäystaso lisäsi pinnan halkeilua, oli A\_PAM:n aiheuttama halkeilu vähäisempää pienemmällä lisäystasolla.

Hiesumurut dispergoituivat yhtenäiseksi massaksi kontrollinäytteessä ja N\_NS-käsittelyssä (kuva 8). Myös A\_NS-käsittely hajotti Hs\_1-murujen rakennetta jonkin verran pienemmällä lisäystasolla, mutta suuremmalla lisäyksellä murut säilyivät paremmin ja niiden pinnoille muodostui polymeerikalvo. Myös K\_NS-dispersio tuotti maamurujen pinnoille ja syvemmälle maahan hieman kimaltelevaa polymeeriä 90 kg/ha lisäyksellä, mutta ei selkeää kalvorakennetta. Tästä huolimatta K\_NS näytti säilyttävän hiesun pintamurujen rakenteen paremmin pienemmällä kuin suuremmalla lisäystasolla. Anioninen PAM stabiloi hiesun mururakennetta molemmilla lisäyksillä hyvin. Hs-maan pinnan ei havaittu halkeilevan yhdenkään polymeerivalmisteen vaikutuksesta.

#### 2.5.1.4 Polymeerivalmisteiden aikaansaamat pintakuorettumat

Polymeerivalmisteet muodostivat erilaisia kalvorakenteita maamurujen pinnoille, mutta ne myös vaikuttivat kalvon alle muodostuvan pintakuorettuman syntyyn (kuvat 9-10). N\_NS teki HsS\_1-maan pinnalle poikkeuksellisen kuorettumasta selvästi erottuvan ”maa-polymeerikerroksen” (kuva 9). Siinä valmiste oli sekoittunut maahan noin 0,5 cm syvyydelle ilmahuokoset täyttäen ja muodostuman sisälle jääneet maamurut olivat erkaantuneet muusta maa-aineksesta selkeästi. Myös kontrollissa sekä A\_NS- ja K\_NS-käsiteltyjen maiden pinnoilla havaittiin jossain määrin vastaavanlaista pintakuorettumaa. Näissä polymeeri ei kuitenkaan sekoittunut maahan kuten N\_NS:n muodostamassa kerroksessa, vaan jäi murujen päälle. A\_PAM:lla käsiteltyjen näytteiden pinnoilla ei havaittu pintakuorettumarakennetta. Kuorettuman paksuudella ei havaittu olevan tilastollisesti tai näennäisesti merkitsevää yhteyttä HsS\_1-murujen mekaanisen rasituksen kestävyYTEEN.

Hiesumaalla ei havaittu yhtä selkeää irtautunutta polymeerikerrosta kuin HsS\_1-maassa (kuva 10). K\_NS ja A\_PAM eivät muodostaneet pintakuoret-

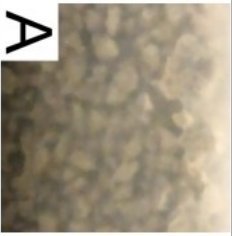
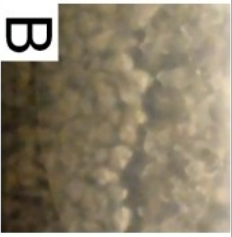
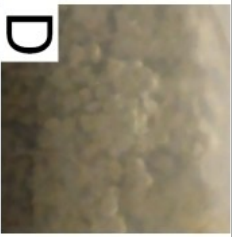
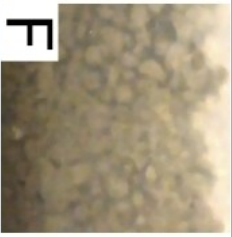
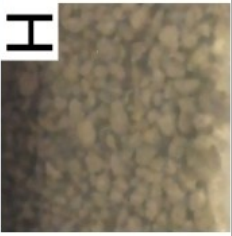

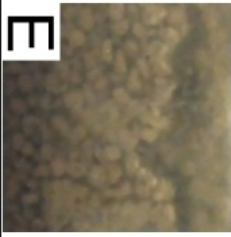
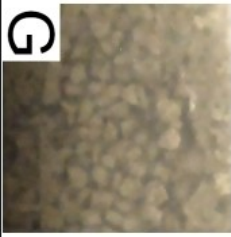
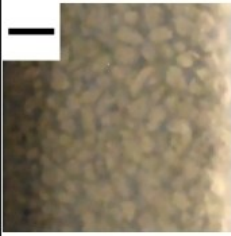
	Kontrolli	N_NS	A_NS	K_NS	A_PAM
45 kg/ha					
90 kg/ha					

**Kuva 7.** Kontrollissa ja polymeerivalmisteiden eri lisäytsasoilla käsiteltyt 1-2 mm kokoluokan Hss\_1-maan murut yläpuolelta kuvattuina.

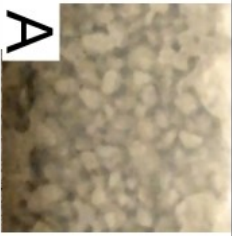
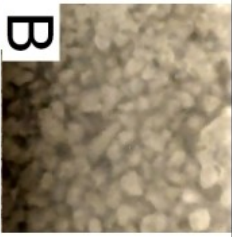
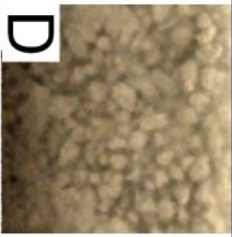
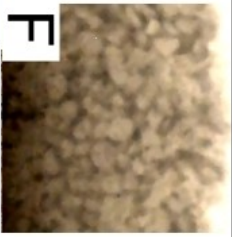
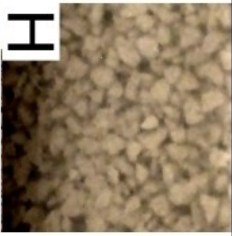
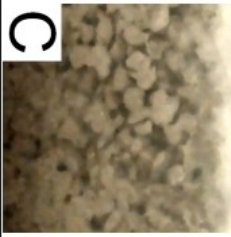
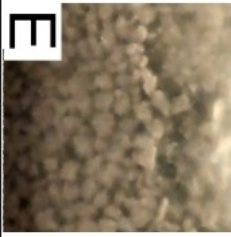
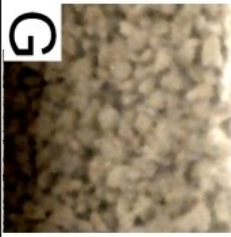
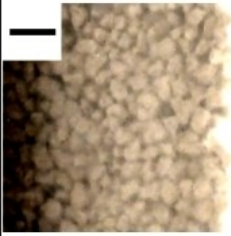


	Kontrolli	N_NS	A_NS	K_NS	A_PAM
45 kg/ha					
90 kg/ha					

**Kuva 8.** Kontrollissa ja polymeerivalmisteiden eri lisäysoilla käsiteltyt 1-2 mm kokoluokan Hs\_1-maan murut yläpuolelta kuvattuina.

	Kontrolli	N_NS	A_NS	K_NS	A_PAM
45 kg/ha	 A	 B	 D	 F	 H
90 kg/ha		 C	 E	 G	 I

**Kuva 9.** Kontrollissa ja polymeerivalmisteiden eri lisäytsasoilla käsiteltyt 1-2 mm kokoluokan Hss\_1-maan murut sivulta kuvattuina.

	Kontrolli	N_NS	A_NS	K_NS	A_PAM
45 kg/ha	 A	 B	 D	 F	 H
90 kg/ha		 C	 E	 G	 I

**Kuva 10.** Kontrollissa ja polymeerivalmisteiden eri lisäystasoilla käsitellyt 1-2 mm kokoluokan Hs\_1-maan murut sivulta kuvattuina.

tumaa lainkaan. A\_NS tuotti vastaavanlaisen kuorettuman ainoastaan suuremmalla lisäyстasolla. N\_NS oli puolestaan dispergoinut pinnan sijaan maata tasaisesti kaikilta syvyyksiltä; päinvastoin kuin HsS\_1-maassa, jossa se oli tuottanut paksumman kuorettuman. Näytteiden pintakuorettumalla saattoi olla yhteys Hs\_1-murujen mekaanisen rasituksen kestävyyteen, kuten kuvasta 6 nähtiin. Kestävimpien murujen näytteillä oli ohuempi kuorettuma. Myös Courty (1985) havaitsi, että pintakuorettuman paksuus ohentuu maan tekstuurin kasvaessa.

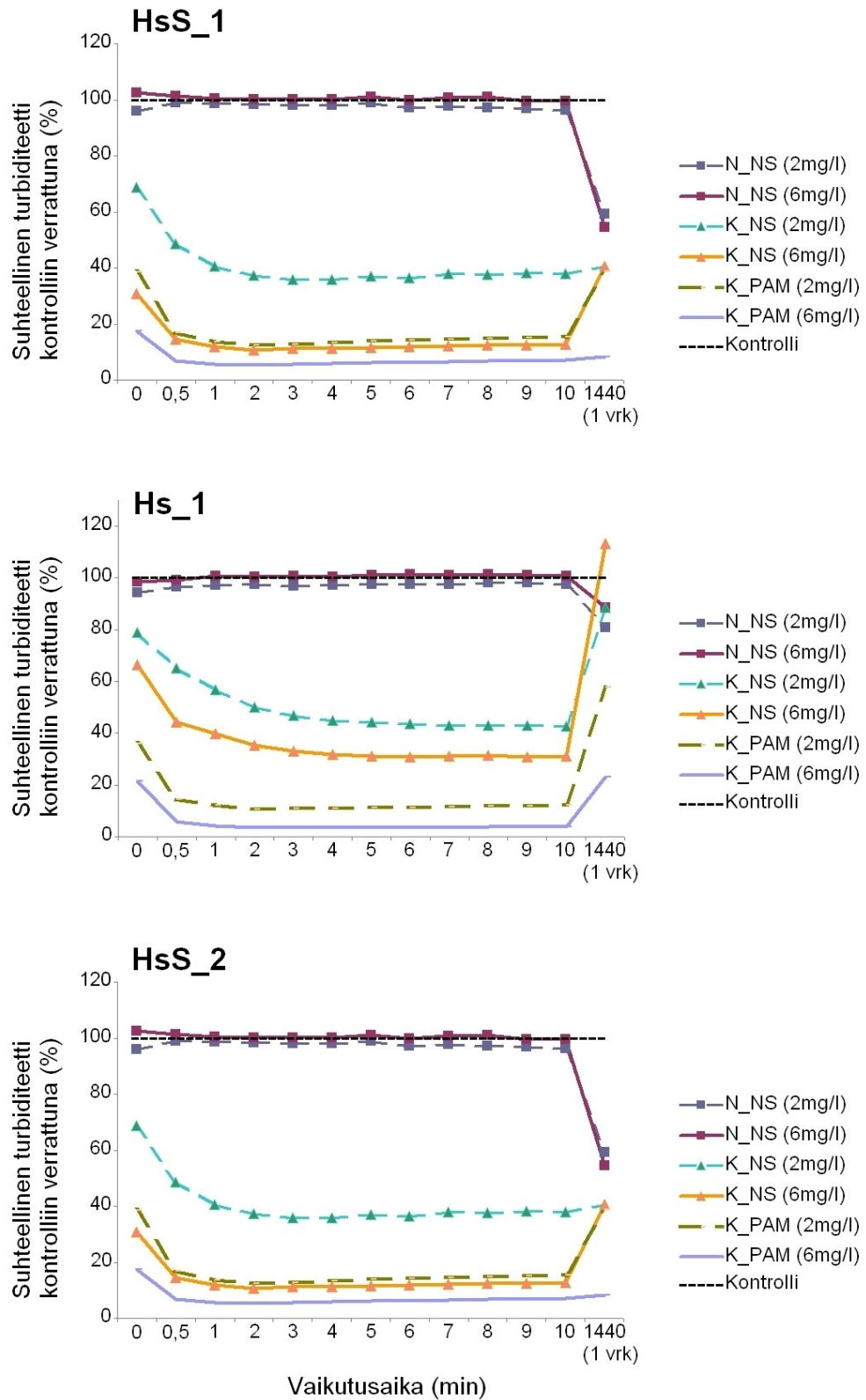
## *2.5.2 Suspensiokokeet*

### 2.5.2.1 Hienojakoisen maa-aineksen flokkuloituminen

Kuvassa 11 on esitetty polymeerikäsiteltyjen hienojakoisten koemaiden suspensioiden suhteelliset turbiditeetit käsittelemättömään kontrollinäytteeseen verrattuna. Ylimmästä kaaviokuvasta näkyy, kuinka HsS\_1-suspension sameus pieneni merkittävästi K\_NS- ja K\_PAM-valmisteiden vaikutuksesta jo ensimmäisen minuutin aikana. Kun vaikutusaika oli 10 minuuttia, molemmilla pitoisuuksilla kationisoitu PAM oli hieman tehokkaampi flokkulantti kuin vastaava MFS-valmiste K\_NS. Vuorokauden kuluttua K\_NS:n teho oli heikentynyt kontrolliin nähden enemmän kuin K\_PAM:n. N\_NS-valmisteella ei sen sijaan ollut mitään vaikutusta aikavälillä 0-10 minuuttia ja vuorokaudenkin jälkeen vaikutus oli vain marginaalinen.

Kationisoidut valmisteet olivat selvästi tehokkaimpia flokkulantteja ja N\_NS:n vaikutus jäi hyvin vähäiseksi myös hienojakoisessa Hs\_1-suspensiossa (kuva 11). K\_NS flokkasi molemmilla lisäyстasoilla suspensiota niin, että niiden suhteellinen turbiditeetti aikavälillä 2-10 minuuttia oli 50–70 % pienempi kuin kontrollinäytteen. Testin tehokkain flokkulantti 0-10 minuutin aikavälillä oli K\_PAM, jonka pienempi valmistepitoisuus kirkasti suspensiota parhaimmillaan 89 % ja suurempi pitoisuus jopa 97 % kontrollinäytteeseen verrattuna.

Ajanhetkellä 1 vuorokausi MFS-valmisteiden flokkausteho oli Hs\_1-suspen-



**Kuva 11.** HsS\_1-, Hs\_1- ja HsS\_2-maiden <0,06 mm kokoluokan hiukkasten aiheuttama vesisuspension suhteellinen sameus ajan funktiona kontrollinäytteeseen verrattuna eri flokkulanttikäsittelyistä.

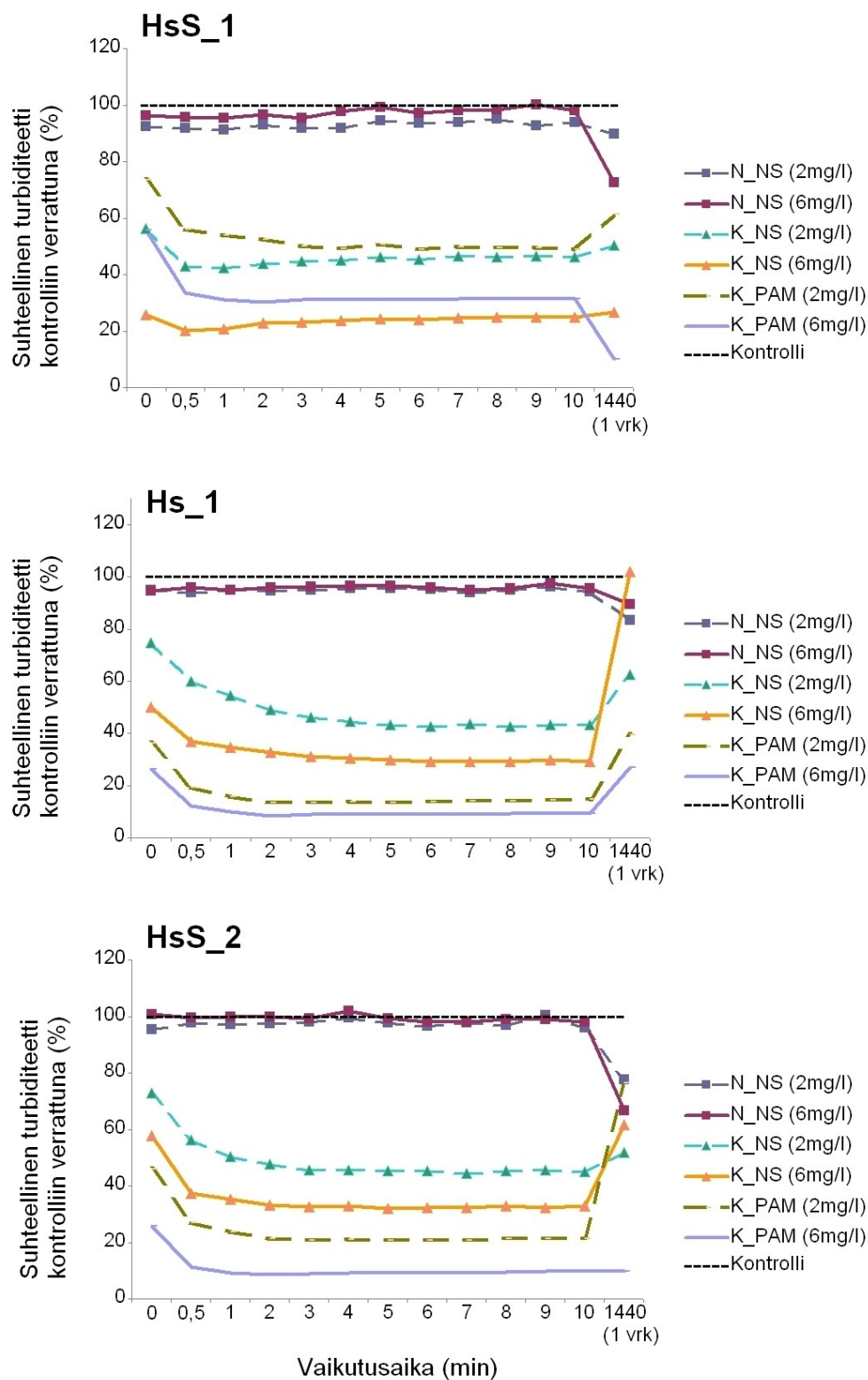
siossa heikentynyt lähemmäksi kontrollinäytteen tasoa. Pienempi K\_PAM-pitoisuus oli kirkastanut suspensiota vain noin 42 % ja vahvempi K\_PAM-pitoisuus noin 77 % kontrollinäytteeseen verrattuna. Huolimatta N\_NS:n heikosta flokinmuodostuksesta 10 minuutin vaikutusajalla, oli sen vuorokaudessa muodostama flokki kontrolliin nähden stabiilimpi. Hienojakoisen HsS\_2-maan suspensiossa polymeerivalmisteet toimivat suunnilleen yhtä hyvin kuin HsS\_1-maan tapauksessa (kuva 11). Molemmat kationisoidut valmisteet (K\_NS ja K\_PAM) muodostivat 10 minuutissa suunnilleen yhtä tehokkaasti flokkeja suuremmalla lisäystasolla. Pienempää lisäystasoa käytettäessä K\_PAM:n vaikutus oli kuitenkin selkeästi tehokkaampi. N\_NS ei vaikuttanut suspension kirkastumiseen kummallakaan pitoisuudella 10 minuutin vaikutusajalla, mutta vuorokauden aikana muodostunut flokkiaines oli selkeästi tiiviimpi kontrolliin nähden. Myös muissa käsittelyissä suspensio oli kirkastunut vähintään 50 % tehokkaammin kontrollisuspensioon verrattuna vuorokauden vaikutusajan jälkeen. Suuremman K\_PAM lisäyksen suhteellinen turbiditeetti oli pienentynyt peräti 90 %.

#### 2.5.2.2 Karkeajakoisen maa-aineksen flokkuloituminen

Polymeerivalmisteiden vaikutukset koemaiden karkeajakoisen (0,06-0,2 mm) suspension sameuteen on esitetty kuvassa 12. Aikavälillä 0-10 minuuttia kationisoidut valmisteet (K\_NS ja K\_PAM) kirkastivat HsS\_1-suspensiota suuremmalla lisäyksellä 70–80 % ja pienemmällä 51–57 % kontrollinäytteeseen verrattuna. N\_NS vaikutti suhteelliseen turbiditeettiin pienentävästi vasta vuorokauden jälkeen. Kationisoiduista valmisteista ainoastaan vahvempi K\_PAM kirkasti suspensiota ajanhetkellä 1 vuorokausi suhteellisesti enemmän kuin ensimmäisten 10 minuutin aikana. Muilla valmisteilla ei havaittu suhteellisessa turbiditeetissa merkittävää eroa vuorokauden ja 10 minuutin vaikutusajojen välillä.

Polymeerivalmisteiden vaikutukset karkeajakoisen Hs\_1-maan (0,06-0,2 mm) vesisuspension suhteelliseen turbiditeettiin olivat melko samanlaisia kuin HsS\_1-hiesusavisuspensioilla (kuva 12). Vahvempi K\_NS dispersio kirkasti





**Kuva 12.** 0,06-0,2 mm kokoluokan HsS\_1-, Hs\_1- ja HsS\_2-maan vesisuspension suhteellinen sameus ajan funktiona kontrollinäytteeseen verrattuna eri flokkulanttilisäysten tuloksiin.

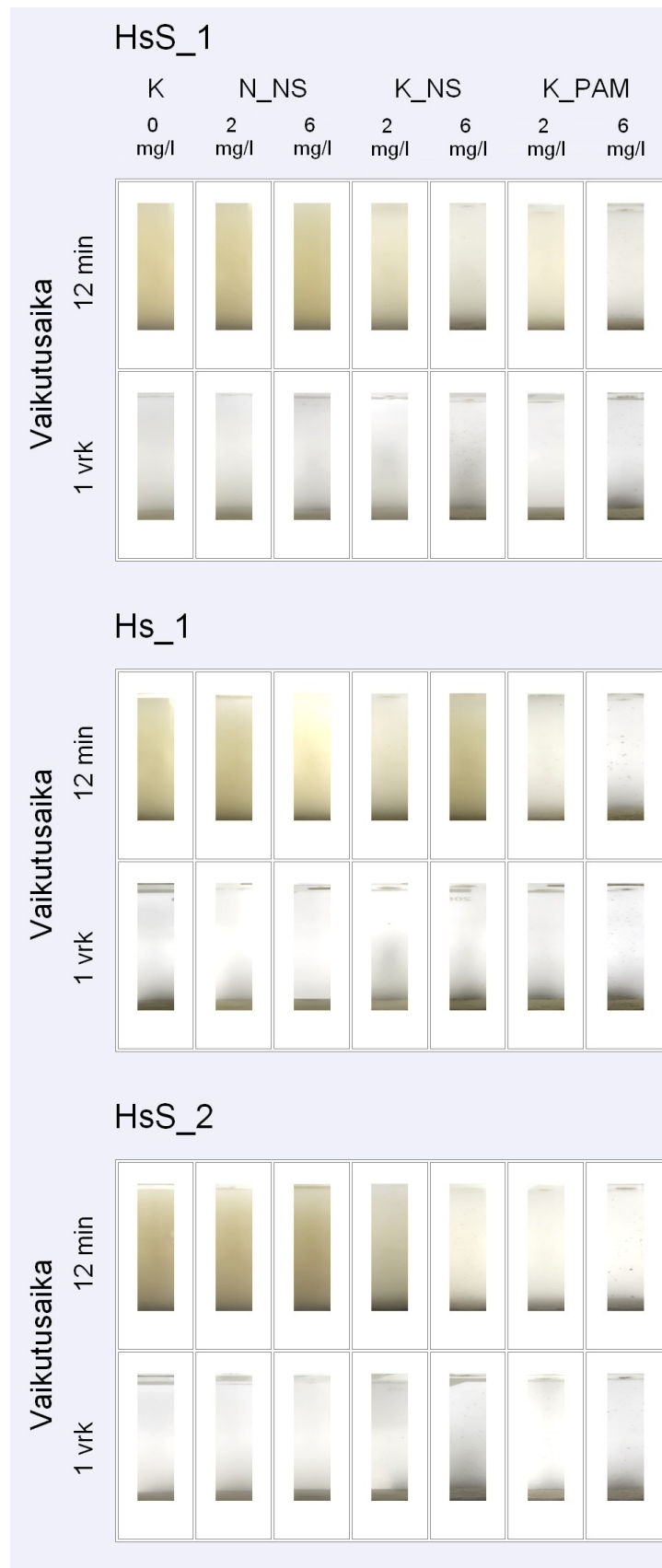
suspensiota ensimmäisen minuutin aikana noin 65 % kontrollinäytteeseen verrattuna, mutta teho ei näkynyt enää vuorokauden jälkeen. Laimeamman K\_NS-dispersion vaikutus oli hitaampi ja kolmen minuutin kohdalla sameus oli vähentynyt noin 54 % kontrolliin nähden. Vuorokauden vaikutusajalla valmiste oli kirkastanut suspensiota noin 37 % kontrollinäytteeseen verrattuna. Molemmat K\_PAM-dispersiot kirkastivat ensimmäisen minuutin aikana suspensiota 84–90 % ja vuorokauden jälkeen 60–73 % kontrollinäytteeseen nähden. N\_NS ei vaikuttanut kirkastumiseen merkitsevästi.

Karkeajakoisen HsS\_2-aineksen laskeutuminen tapahtui hienojakoisen aineksen tavoin suunnilleen yhtä nopeasti eri valmisteilla kuin HsS\_1-maassa (kuva 12). K\_PAM-valmiste oli tehokkain flokkulantti suspensiossa aikavälillä 0–10 minuuttia. Suuremmalla lisäyksellä suspensio kirkastui noin 90 % ja laimeammalla noin 80 % kontrollinäytteeseen verrattuna. K\_NS puolestaan kirkasti suspensiota merkittävästi, mutta K\_PAM:iin nähden vaatimattomammin: vahvemalla lisäystasolla enimmillään 68 % ja laimeammalla noin 56 % kontrollinäytteeseen verrattuna. Ajanhetkellä 1 vuorokausi suspensiot olivat kationisoitujen polymeerivalmisteiden vaikutuksesta 23–48 % kirkkaampia kuin kontrollinäyte. N\_NS-valmisteen suspensiota kirkastava vaikutus ei näkynyt ensimmäisten 10 minuutin aikana, mutta vuorokauden jälkeen muodostunut polymeeriflokki oli kontrollinäytteen sedimentoitunutta ainesta stabiilimpi.

#### 2.5.2.3 Visuaaliset havainnot polymeerivalmisteiden vaikutuksista suspensioihin

Kuvassa 13 esitetyt visuaaliset havainnot tukevat hienojakoisten maiden suspensiokokeissa suhteellisten turbiditeettien mittaustuloksia. Sameudet ajanhetkellä 12 minuuttia näyttävät vastaavan melko hyvin suspensioiden turbiditeetteja ajanhetkellä 10 minuuttia, sillä kationisoiduilla valmisteilla käsitellyt suspensiot olivat koemaasta riippumatta kirkkaampia kuin muut suspensiot. Huolimatta siitä, että kationisoidut flokkulantit kirkastivat suspensioita tehokkaasti, yksikään suspensio ei ollut kirkastunut täysin vielä 12 minuutin kohdalla. Esimerkiksi Hs\_1-suspensiossa näkyi vesifaasissa vielä sedimentoitumattomia flokkeja. Toisaalta 6 mg/l K\_NS ja K\_PAM käsitellyissä





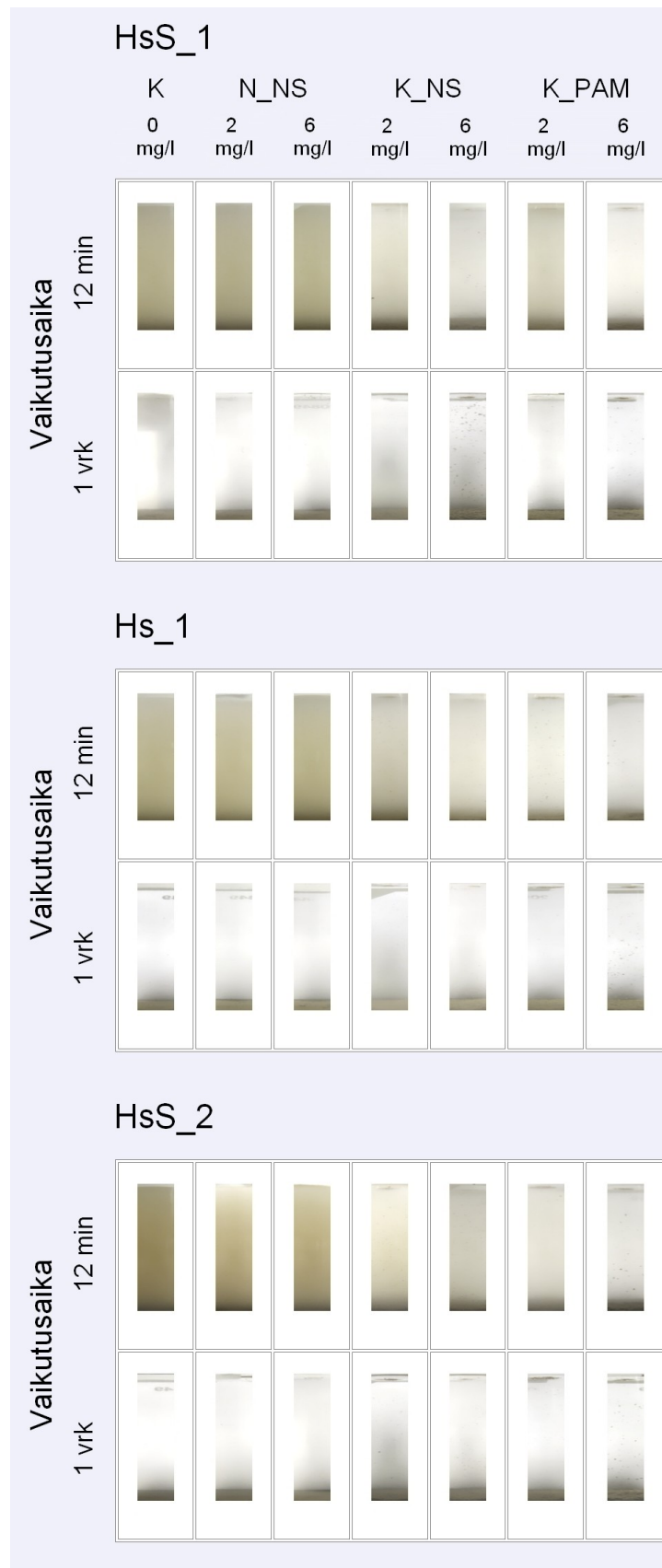
**Kuva 13.** Eri polymeerivalmisteilla käsitellyt hienojakoiset HsS\_1-, Hs\_1- ja HsS\_2- vesisuspensiot ajanhetkillä 12 minuuttia ja 1 vuorokausi.

HsS\_1-suspensioissa näitä suurempia partikkeleita on silmin nähtävissä vesifaasissa vielä vuorokauden vaikutusajan jälkeen.

Vuorokauden seisottuaan kaikki suspensiot olivat kirkastuneet täysin. Eri valmisteiden flokkaustehoa on syytä vertailla 12 minuutin valokuvista, sillä eroja suspensioiden sameuksissa vuorokauden jälkeen on hankala havaita silmin. Suspensioiden samankaltaiset sameudet saattavat selittää sen, miksi kationisoiduilla valmisteilla käsiteltyjen suspensioiden suhteelliset turbiditeetit kohosivat lähemmäksi kontrollinäytteen lukemia. Kuvan 13 perusteella on hankalampaa arvioida eroja eri koemaiden välillä kuin eroja valmisteiden välillä. Tämän vuoksi polymeerivalmisteiden ja koemaiden vaikutuksia flokkaustehokkuuteen on syytä tarkastella suhteellisten turbiditeettien avulla. Myöskään eroja suspensioiden pohjille muodostuneiden flokkimassojen kokojen välillä on hankala havaita suspension pienen tilavuuden vuoksi. Ainoat poikkeukset olivat kationisoitujen valmisteiden suuremmilla lisäyksillä käsitellyt HsS\_1- ja HsS\_2-suspensiot, jotka muodostivat muita käsittelyitä selkeästi suuremmat flokkimassat suspensioiden pohjille.

Karkeampi aines sedimentoitui kontrollisuspensiossa suhteessa polymeerikäsiteltyihin suspensioihin jossain määrin enemmän 12 minuutin aikana kuin hienojakoinen aines (kuva 14). Vuorokauden kuluttua suspensiot näyttivät yhtä kirkkailta, vaikka suhteelliset turbiditeetit poikkesivatkin selkeästi toisistaan. Flokkirakenteiden välillä on hankala havaita selkeitä eroavuuksia eri näytteiden ja valmisteiden välillä.

Eri polymeerikäsitelyjen vaikutus Hs\_1- ja HsS\_2-maiden karkeajakoisen aineksen laskeutumiseen oli samantyyppinen kuin HsS\_1-maassa, eikä merkittäviä eroja ilmennyt. Näkyvin eroavuus maanäytteiden välillä oli Hs\_1-suspensioiden heikompi kirkastuminen hiesusavimaiden suspensioihin verrattuna. Tämä ilmenee selvimmin kationisoiduilla käsitellyjä suspensioita verrattaessa ajanhetkellä 12 minuuttia.



**Kuva 14.** Eri polymeerivalmisteilla käsitellyt karkeajakoiset HsS\_1-, Hs\_1- ja HsS\_2- vesisuspensioiden ajanhetkillä 12 minuuttia ja 1 vuorokausi.

### 3 TULOSTEN TARKASTELU

#### 3.1 MFS-valmisteiden soveltuvuus vesieroosion torjuntaan

Polymeerivalmisteiden tehokkuus vesieroosion ehkäisyssä on riippuvainen lisätyn valmisteen ominaisuuksista, määrästä sekä kohdemaan ominaisuuksista. Kaikki nämä vaikuttavat maa-aineksen ja polymeerin väliseen vuorovaikutukseen.

##### 3.1.1 Valmisteen ominaisuuksien vaikutus maamurujen vedenkestävyyteen

Polymeerivalmisteiden maamuruja suojaava vaikutus riippui sekä valmisteiden fysikaalisista että kemiallisista ominaisuuksista. Kemiallisesti muokatut MFS-valmisteet (A\_NS ja K\_NS) olivat suojausteholtaan melko samantasoisia. Ne paransivat merkittävästi molempien koemaiden murujen stabiilisuutta veden liettävää vaikutusta vastaan (kuva 5). Teho jäi kuitenkin näilläkin valmisteilla heikommaksi kuin A\_PAM:lla saatu. N\_NS:llä ei havaittu olevan vaikutusta murujen vedenkestävyyteen.

Polymeerien tuottaman suojan teho näyttää riippuvan valmistedispersion viskositeetistä sekä polymeerimolekyylin varauksen voimakkuudesta. A\_PAM tuotti tehokkaamman suojan molempien koemaiden pinnoille, koska sen dispersio oli viskoottisempaa. Tämän seurauksena polymeerimolekyyleillä oli enemmän aikaa pidäytyä maahiukkasten pinnoille, eikä dispersio päässyt MFS:ien tavoin hajottamaan muruja imeytymällä syvemmälle maahan.

MFS-valmisteiden nopea imeytyminen voi olla haitallista kasvien itämisen kannalta: murujen dispergoituminen hankaloittaa kasvua sekä veden ja hapen saantia vähentämällä makrohuokosten määrää (Wallace 1986). Toisaalta visuaalisten havaintojen perusteella K\_NS-käsitellyt HsS\_1- ja Hs\_1-murut ovat säilyttäneet hyvin rakenteensa, toisin kuin N\_NS ja A\_NS, joista erityisesti ensimmäinen aiheutti maan dispergoitumista kuorettumaksi (kuvat 7-10).

Työssä käytetyt kemiallisesti muokatut MFS-valmisteet eivät kuitenkaan viskoottisuutensa puolesta eronneet merkittävästi N\_NS:stä. Sen sijaan A\_NS:n ja K\_NS:n tehokkaampi suojaus johtui elektrostaattisesta vetovoimasta maahiukkasten pintaan. Mitä voimakkaampi adsorptio polymeerillä on maa-ainekseen, sitä huomaamattomamman, ohuemman ja tiiviimmän kalvorakenteen valmiste teki murujen ympärille ja sitä vähemmän dispersiota kulkeutui syvemmälle maahan.

A\_NS ja K\_NS muodostivat maan pinnalle kalvon: A\_NS silminerottuvan tasomaisen kalvon ja K\_NS A\_PAM:n tyyliin kalvon murujen pintojen ympärille. A\_NS:n suojaustaso jäi A\_PAM:ia heikommaksi todennäköisesti siksi, että sen molekyylipaino on pienempi kuin PAM:lla (Nadler ym. 1996). K\_NS:n antama suoja jäi A\_NS:n tasolle, koska sen pidäytyminen maan pinnalle jäi epätäydelliseksi. Tämän seurauksena kiiltävää polymeeriä oli kulkeutunut pintaa syvemmälle. N\_NS teki kalvorakenteen puolestaan syvemmälle maahan, mikä viittaa heikkoon vetovoimaan polymeerin ja maan pinnan välillä.

### *3.1.2 Valmisteen määrän vaikutus maamurujen vedenkestävyyteen ja pintakuorettumaan*

Kemiallisesti muokattujen MFS-valmisteiden suojaus äkillistä kostumista vastaan parani lisäystason kasvaessa molemmilla koemailla, erityisesti hiesusavimaalla. Yksi selitys tähän saattaa olla valmistedisersion viskoottisuuden kasvaminen lisäystason noustessa. Syynä saattaa olla myös pienemmän lisäystason riittämätön polymeerimäärä vesieroosiota suojaavan kalvon rakentamiseksi.

Eri valmisteissa lisäyspitoisuus vaikutti eri tavoin koemaiden pinnalle syntyvän kuorettuman paksuuteen. Lisäystason noustessa A\_NS:n hiesusavimaan murujen päälle tuottama pintakuorettuma oheni, kun taas K\_NS:n aiheuttama kuorettuma päinvastoin kasvoi. Erot kuorettumien paksuudessa voivat johtua polymeerien erilaisesta viskoottisuudesta. Selkeästi muita viskoottisempi A\_PAM-dispersio jäi molemmilla lisäystasoilla maan pinnalle,

jolloin pintakuorettumaa maan pinnalle ei päässyt muodostumaan lainkaan.

### *3.1.3 Maan ominaisuuksien vaikutus valmisteiden tehoon*

Polymeerivalmisteet vaikuttivat eri tavoin eri koemaiden vedenkestävyyteen. Tämä johtuu koemaiden eroavuuksista hiukkaskokojakauman ja sen myötä myös kationinvaihtokapasiteetin (KVK) puolesta. Polymeerit voivat pidättyä elektrostaattisesti maamurujen kationinvaihtopinnoille joko vaihtopinnan kationien välityksellä (anioniset polymeerit) tai suoraan (kationiset polymeerit). Tämän vuoksi savespitoisuuden ja orgaanisen aineksen lisääntymisen myötä kasvava KVK parantaa polymeerivalmisteen suojaustehoa hiesusavimaassa. Suuremman KVK:n vuoksi HsS\_1:n murut ovat myös luonnostaan kestävämpiä veden dispergoivaa vaikutusta vastaan. Tämä on osasyynä koemaiden välisiin eroavuuksiin vedenkestävyyden suhteen. Lisäksi heikosti kiteytyneet alumiini- ja rautaoksidit edesauttavat anionisten polymeerimolekyylien kiinnittymistä murujen pinnoille spesifisen ligandinvaihdon avulla, kuten epäorgaanisten anionien sitoutuessa (Hingston ym. 1967).

Kemiallisesti muokatut MFS-valmisteet estivät HsS\_1-murujen hajoamista ensimmäisessä märkäseulonta-ajossa lähes yhtä tehokkaasti kuin anionisoitu PAM (kuva 5). MFS:ien suojaus kuitenkin heikentyi merkittävästi jo toisessa märkäseulonnassa. Tästä voidaan päätellä, että A\_NS:n ja K\_NS:n vuorovaikutus maan kanssa ei ollut A\_PAM:n tavoin riittävän vahva ylläpitämään polymeerikalvoa ehjänä. Tilanne oli päinvastainen Hs\_1-maalla, jossa kaikki näytteet dispergoituivat pääosin jo ensimmäisessä märkäseulonta-ajossa. Tulos viittaa siihen, että maamurujen vedenkestävyys heikentyy hiesufraktion osuuden kasvaessa eli KVK:n pienentyessä.

### 3.2 MFS-valmisteiden käyttökelpoisuus tuulieroosion torjunnassa

#### 3.2.1 Valmisteen ominaisuuksien vaikutus tuulieroosion ehkäisyssä

Kuivaseulonnan antamien tulosten mukaan K\_NS ja N\_NS voivat ehkäistä tuulieroosiota jossain määrin. K\_NS:n tapauksessa murujen kestävyys mekaanista rasitusta vastaan parani todennäköisesti voimakkaan elektrostaattisen vuorovaikutuksen ansiosta. Sen tuloksena K\_NS muodosti murujen pinnoille kestävän kalvon, joka suojaisi muruja myös tuulen kuljettaman hienon aineksen kuluttavalta vaikutukselta. Kalvon vuoksi K\_NS voisi suojata lisäksi voimakkaan tuulen poiskuljettavalta vaikutukselta hienon aineksen päälle levitettynä.

N\_NS kestävästi murujen rakennetta mekaanista rasitusta vastaan fysikaalisten vuorovaikutusten avulla. Lisäksi polymeerin ja dispergoituneen maa-aineksen muodostama yhtenäinen kuorikerros maan pinnalla suojaa maata voimakkaan tuulen poiskuljettavalta vaikutukselta. Tosin kokeessa käytetyt 1-2 mm murut eivät tavallisesti kulkeudu tuulen mukana. Voidaankin olettaa, että kuori ehkäisee tuulieroosiota tällä tavoin ainoastaan hienojakoisen maan tapauksessa. Toisaalta kova kuorikerros voi aiheuttaa ongelmia viljelykasveille esimerkiksi hankaloittamalla niiden orastumista ja vedensaintia.

A\_NS:llä ei havaittu lainkaan positiivista vaikutusta koemaiden mekaanisen rasituksen kestävyYTEEN. Tämä voi johtua sen molekyyliPAINOSTA, joka oli pienempi kuin A\_PAM:n. Se kuitenkin muodosti maan pinnalle ohuen kalvon, joka voi vähentää tuulen irrottaman hienon aineksen määrää. Myös käsittelyn aiheuttama lievä murujen dispergoituminen voi kalvon tavoin pienentää tuulieroosion riskiä.

#### 3.2.2 Valmisteen määrän vaikutus tuulieroosion ehkäisyssä

Koemaiden mekaanisen rasituksen kestävyys parani pienemmällä MFS-

valmisteiden lisäystasolla (45 kg/ha). Tuloksen perusteella kalvon tiiviys saattaa olla sen paksuutta merkittävämpi mekaanista hienonemista ehkäisevä tekijä. N\_NS-valmiste oli poikkeus, mahdollisesti koska sen suoja ei perustunut elektrostaattiseen vetovoimaan. Tulosten valossa jatkotutkimukset olisi suositeltavaa tehdä alle 45 kg/ha polymeeripitoisuuksilla.

### *3.2.3 Valmisteen tehon riippuvuus maan ominaisuuksista*

MFS-valmisteiden vaikutus oli merkittävämpää Hs\_1-maalla kuin HsS\_1-maalla. Tämä johtuu HsS\_1-maan suuremmasta kationinvaihtokapasiteetista (KVK), mikä tehostaa polymeerin adsorptiota maahan. Suuremman KVK:n vuoksi HsS\_1-murut olivat luonnostaan kestävämpiä mekaanista rasitusta vastaan kuin Hs\_1-murut. Tämän seurauksena eroavuudet mekaanisen rasituksen kestävyudessa eri käsittelyiden välillä olivat vähäisempiä HsS\_1-murujen kuin Hs\_1-murujen tapauksessa.

Koemaiden KVK vaikutti myös polymeerikalvon alle syntyneen pintakuorettuman paksuuteen. Koetuloksissa havaittiin yhteys kuivaseulonnassa hajonneen maan massan ja pintakuorettuman paksuuden välillä. Ohuempi pintakuorettuma näytti parantavan erityisesti MFS-käsiteltyjen Hs\_1-murujen kestävyyttä mekaanista rasitusta vastaan. Myös Chepil (1953) havaitsi, että erityisesti kuivien savimaiden pintakuorettumalla on heikompi kestävyys lento-hiekan aiheuttamaa hankaavaa kulutusta vastaan kuin aggregoituneella maalla. Tästä huolimatta pintakuorettuma todennäköisesti vähentää tuulen voimasta irtoavan hienojakoisen maa-aineksen määrää sitoessaan maa-ainesta yhteen kestävämmäksi massiiviseksi kerrokseksi.



### 3.3 MFS-valmisteet flokkulantteina

#### 3.3.1 Valmistetyypin vaikutus suspension kirkastumiseen

Kationisoitu MFS-valmiste (K\_NS) toimi hyvin flokkulanttina deionisoidussa vedessä. K\_NS kirkasti suspensioita lähes yhtä tehokkaasti kuin verrokkina käytetty K\_PAM. Liukoisten kationien puuttuminen vähensi kationien välistä repulsiota sekä kilpailua maahiukkasten kationinvaihtopaikoista. Tämän seurauksena polymeerimolekyylien adsorptio maahiukkasiin oli tehokasta. Kaikissa näytteissä suspension kirkastuminen alkoi välittömästi ja intensiivisesti, minkä jälkeen vaikutus alkoi hidastua muutaman ensimmäisen minuutin aikana. Samankaltainen vaikutus kaikkiin koemaihin viittaa siihen, että K\_NS:n ja maahiukkasten välinen vuorovaikutus oli voimakasta ja riippumaton maan fysikaalisista tai varausominaisuuksista. Myös K\_NS:n aikaansaamat flokkirakenteet olivat kestäviä. Vuorokauden vaikutuksen jälkeen muodostunut flokki oli selkeästi stabiilimpi kuin kontrollinäytteessä. Tämä johtuu K\_NS:n maahiukkasia yhteenliittävästä voimakkaasta elektrostaattisesta vuorovaikutuksesta.

Kemiallisesti muokkaamaton ja varaukseton N\_NS-valmiste ei nopeuttanut maa-aineksen flokkaantumista koemaissa aikavälillä 0-10 minuuttia. Varhaisemmat Alyn ja Leteyn (1988) tulokset kuitenkin osoittavat, että varauksettomat polymeerit voivat tästä huolimatta toimia hyvinä flokkulantteina eri olosuhteissa. Esimerkiksi N\_NS:n lisäystason tai nestefaasin ionivahvuuden muuttaminen voivat parantaa valmisteen flokkauskykyä. Tästä huolimatta N\_NS paransi HsS\_1- ja HsS\_2-suspensioihin muodostuneen flokkirakenteen stabiilisuutta vuorokauden jälkeen. Vaikutusta Hs\_1-suspensioon ei havaittu. Tämä johtuu ilmeisemmin hiesumaan karkeammasta hiukkaskoosta kuin pienemmästä varaustiheydestä, koska N\_NS stabiloi flokkirakennetta fysikaalisten van der Waalsin voimien avulla.

### *3.3.2 Valmistepitoisuuden vaikutus suspension kirkastumiseen*

K\_NS:n pitoisuuden kasvu paransi flokkaustehoa kaikissa näytteissä ensimmäisten 10 minuutin aikana. Tämä johtui K\_NS:n ja maahiukkasten välisestä elektrostaattisesta vetovoimasta, joka voimistuu tiettyyn pisteeseen asti polymeeripitoisuuden kasvaessa. Sen sijaan K\_NS:n vaikutus vuorokauden jälkeen riippui koemaasta. HsS\_1- ja HsS\_2-suspensioissa K\_NS-pitoisuuden vaikutus tasaantui vuorokauden jälkeen. Hs\_1-suspensioissa suurempi K\_NS-lisäys puolestaan muodosti selkeästi heikomman flokkirakenteen kuin pienempi lisäys. Erilaiset vasteet johtuivat todennäköisesti hiesulajitteen pienemmästä KVK:sta. Tämän seurauksena suuremman K\_NS-lisäyksen aikaansaama ylimääräinen varaus on luultavasti aiheuttanut flokin sisäistä repulsiota.

N\_NS:n pitoisuudella ei puolestaan havaittu lainkaan yhteyttä valmisteen flokkaustehoon ensimmäisten 10 minuutin aikana. Myös vuorokauden jälkeen syntyneen flokkirakenteen stabiilisuus oli lisäystasosta riippumaton. Tulos johtuu todennäköisesti siitä, että N\_NS:n flokkaus ei perustunut elektrostaattiseen vuorovaikutukseen. Tämän vuoksi pieni polymeeripitoisuus ei ole vaikuttanut suspensioiden kirkastumisiin.

### *3.3.3 Maan ominaisuuksien vaikutus suspension kirkastumiseen*

Kationisten flokkulanttien tehokkuuksissa ilmeni selkeitä eroja koemaiden välillä. Karkeamman HsS\_1- ja HsS\_2-maa-aineksen suspensiot kirkastuivat poikkeuksetta nopeammin kuin hienon aineksen suspensiot kontrollinäytteiden perusteella. Tästä johtuneen myös se, että polymeereillä käsiteltyjen karkean aineksen suspensioiden suhteelliset turbiditeetit olivat suurempia kaikissa näytteissä kuin hienon aineksen suspensioiden. N\_NS:llä eroavuuksia koemaiden tai partikkelikokojen välillä ei havaittu. Tämä johtuu valmisteen hyvin vähäisestä vaikutuksesta suspensioiden kirkastumisiin.

HsS\_1- ja HsS\_2-maan partikkelikoon vaikutus näkyi ainoastaan suspensioiden kirkastumisnopeuksissa ensimmäisten 10 minuutin aikana. Vuoro-

kauden vaikutusajan jälkeen eroavuudet suspensioiden flokkien stabiilisuuk-  
sissa olivat tasoittuneet. Tämä saattaa johtua maapartikkelien vähittäisestä  
hajoamisesta, koska kokeessa käytettiin kuivaa maata.

K\_NS-valmisteen flokkausnopeuden ero koemaiden eri hiukkaskoko-  
luokkien välillä näkyi HsS\_1- ja HsS\_2-maissa, mutta ei Hs\_1-maassa. Syynä  
tähän on luultavasti Hs\_1-maan poikkeavat fysikaalis-kemialliset. Hs\_1-maassa  
on HsS\_1 ja HsS\_2-maihin verrattuna merkittävästi vähemmän rapautumisen  
tuottamia savimineraaleja ja siten vähemmän negatiivista pintavarausta. Tämän  
vuoksi karkeat Hs\_1-partikkelit olivat hyvin heikkoja, minkä seurauksena ne  
todennäköisesti hajosivat suspendoimisen yhteydessä hienojen hiukkasten  
kokoisiksi.

### **3.4 Tutkimusmenetelmiin liittyviä näkökohtia**

Käytetyillä koejärjestelyillä saavutettiin asetettu tavoite. Märkäseulontakokeet  
kuvasivat onnistuneesti murujen vedenkestävyyttä. Kuivaseulonnan avulla  
kyettiin vertailemaan eri käsittelyiden vaikutusta murujen kestävyteen  
mekaanista rasitusta vastaan. Suspensiokokeilla saatiin selvitettyä valmisteiden  
ja maa-aineksen vuorovaikutussuhteita. Tästä huolimatta menetelmissä on vielä  
kehitettävää.

#### **3.4.1 Stabiloitinkokeet**

##### **3.4.1.1 Menetelmät murujen vedenkestävyyden määrittämiseksi**

Maanäytteiden käsittelyissä polymeeridispersiot adsorboituivat ainoastaan  
päällimmäisiin muruihin. Myös kenttäolosuhteissa veden muruja dispergoiva  
vaikutus kohdistuu vain päällimmäisiin muruihin. Tutkimuksessa maata  
kuitenkin lusikoitiin märkäseulontaan koko 2,5 cm paksuudelta. Tämän  
seurauksena valmisteen vaikutus lieventyi, sillä suuri osa märkäseulotusta

maasta oli sellaista, johon polymeerin vaikutus ei ulottunut. Koejärjestely heijastui ensimmäiseen märkäseulontaan siten, että maa-ainesta meni seulan läpi aina käsittelystä riippumatta. Havainnon perusteella märkäseulontoihin tulisi lusikoida muruja ainoastaan näytteen pinnalta. Vaihtoehtoisesti märkäseulonta voitaisiin korvata sadetussimulaattorilla. Tämä testaisi lisäksi käsiteltyjen maiden kestävyys sadepisaroiden iskua vastaan.

Merkittävimmät erot stabilointiaineiden tehoissa näkyivät vasta jälkimmäisessä seulonnassa, koska ensimmäisessä oli mukana ”käsittelemätöntä” maata. Tämän vuoksi ensimmäisen märkäseulonnan voidaan ajatella edustavan näytteiden esikäsittelyä käsittelemättömän maa-aineksen poistamiseksi, kun kokeen tarkoituksena on verrata stabilointiaineita.

#### 3.4.1.2 Menetelmät murujen tuulenkestävyyden määrittämiseksi

Kuivaseulontamenetelmä antoi tietoa maan murujen kestävydestä mekaanista rasitusta vastaan. Tähän kuuluu esimerkiksi tuulen kuljettaman lentohiekan maan pintaa hiertävä vaikutus. Mitä tehokkaammin murut hienontuivat, sitä enemmän eroosiolle altista ainesta syntyi. Märkäseulonnan tavoin myös kuivaseulontaan tulisi kuitenkin jatkossa lusikoida muruja ainoastaan näytteen pinnalta, koska polymeerikäsittely ja lentohiekka vaikuttavat vain päällimmäisiin muruihin.

Alttiutta pelkän tuulen aiheuttamalle eroosiolle on kuitenkin kyseenalaista päätellä suoraan kokeessa käytettyjen 1-2 mm kokoluokan maamurujen perusteella. Tällaiset murut ovat liian suuria kulkeutuakseen tuulen mukana. Kuitenkin hienon aineksen kestävyttä tuulta vastaan on mahdollista arvioida karkeasti valmisteen tuottaman polymeerikalvon ja tämän alle jäävän pinta-kuorettuman ulkomuotojen perusteella. Yhtenäinen kalvo saattaa olla tehokkain suoja pelkän tuulen aiheuttamaa eroosiota vastaan. Tarkemman tuloksen saamiseksi tuulen maa-ainesta kuljettavaa vaikutusta tulisi kuitenkin mitata tuulisimulaattorilla.

#### 3.4.1.3 Stabilointikokeiden kehitys jatkotutkimuksia varten

Kaikkia stabilointiaineiden toimintaan luonnossa vaikuttavia tekijöitä ei voida huomioida laboratorio-olosuhteissa. MFS-valmisteiden vaikutusta maan stabilointiin tulisi tutkia myös kenttäolosuhteissa. Esimerkiksi paperiteollisuuden kuitulietteen on havaittu kiihdyttävän maaperämikrobien hajotustoimintaa pellolle levitettäessä (Muukkonen 2009). Tämän tuloksena maan eroosioherkkyys pienenee, kun mikrobien metaboliatuotteina muodostuvat polysakkaridit sitovat maahiukkasia yhteen.

Tehokkaampien tuotteiden löytämiseksi MFS-valmisteita tulisi tutkia erilaisina variaatioina. Polymeerimolekyylien varausta ja painoa pitäisi muokata siten, että niiden adsorboituminen maahan olisi mahdollisimman tehokasta. Lisäksi MFS-dispersioista olisi saatava viskoottisempia adsorption tukemiseksi ja murujen dispergoimisen minimoimiseksi. Jatkotutkimuksia tulisi tehdä myös erilaisilla lisäystasyillä sekä seosdispersioina muiden kemikaalien kanssa.

#### 3.4.2 Suspensiokokeet

Bartholomewin (2003) menetelmän soveltaminen suspensiokokeisiin toimi hyvin. Kokeissa tarkasteltiin lisätyn polymeerivalmisteen vaikutusta maa-suspension kirkastumiseen turbidimetrillä ajan funktiona. Asetelmassa oli eliminoitu nestefaasin elektrolyyttien vaikutus reaktioon käyttämällä suspendoimiseen deionisoitua vettä. Polymeerivalmisteen vaikutusaikana käytetty 10 minuuttia riitti hyvin havainnollistamaan flokkulantin tehokkuutta. Mikäli valmiste ei tässä ajassa kirkasta suspensiota, ei se ole riittävän tehokas. Lisäksi polymeerivalmiste on suhteellisen painavaa ainesta, minkä vuoksi se vajoaa pohjalle melko nopeasti.

Muodostuvan flokkirakenteen seuraaminen oli hyödyllinen testi. Jos pohjalle syntyvä flokki on epästabiili, ei valmisteesta ole käytännössä hyötyä. Flokin täytyy olla riittävän kestävä, jotta kirkastunut suspensio ei samentuisi uudestaan esimerkiksi vesivirtausten vaikutuksesta.

Koejärjestely soveltui hyvin myös erilaisten maiden vertailuun. Tämä oli mahdollisesti kokeen helpon toistettavuuden ansiota. Mukana olleet koemaat poikkesivat toisistaan fysikaalis-kemiallisten ominaisuuksien puolesta, mikä näkyi myös tuloksissa.

#### 3.4.2.1 Suspensiokokeiden kehitys jatkotutkimuksia varten

Flokin pysyvyyden määrittämiseksi turbiditeetin mittaus vuorokauden vaikutusajan jälkeen osoittautui hyödylliseksi testiksi. Ilman säilyvän flokkirakenteen muodostamista flokkulantti on hyödytön. Testi voisi antaa tärkeää informaatiota myös jatkotutkimuksissa. Flokkien stabiilisuuksia vertailtiin myös valokuvien avulla. Tämä kuitenkin onnistui heikosti suspension pienen tilavuuden vuoksi. Samalla flokin tilavuus jäi niin pieneksi, ettei eri käsittelyiden välisiä eroavuuksia flokkien rakenteessa havaittu silmämääräisesti. Jatkotutkimuksissa suspensiot tulisikin tehdä suuremmiksi flokkirakenteiden vertailua varten.

Lisätyn polymeerin määrällä oli selkeästi vaikutusta K\_NS:n tehokkuuteen. Suurempi lisäystaso kirkasti kaikkia suspensioita enemmän kuin pienempi. Tästä huolimatta K\_NS ei yltänyt verrokina käytetyn K\_PAM:n flokkaustehoon. Optimaalisen polymeeripitoisuuden selvittämiseksi suspensioita tulisi käsitellä monilla valmisteiden lisäystasoilla.

Deionisoidun veden (di-vesi) käyttäminen liuosfaasina toi oman haasteensa suspensiokokeisiin. Di-vesi loi äärimmäiset olosuhteet ilmiön testaamiselle. Se sopi hyvin kationisten valmisteiden vertaamiseen tasaisen elektrolyyttipitoisuutensa sekä hyvän saatavuutensa ansiosta. Toisaalta di-veden matala elektrolyyttipitoisuus esti anionisten valmisteiden käytön kokeessa. Ne tarvitsevat kationeita pidäytyäkseen maan negatiivisesti varatulle pinnalle. Koejärjestelyt olisikin suositeltavaa toteuttaa jatkossa luonnonvesillä tai keino-tekoisesti suolatulla vedellä.

## 4 JOHTOPÄÄTÖKSET

### 4.1 MFS-valmisteet stabilointiaineina

Mikrofibrilloitu selluloosa paransi maan kestävyyttä eroosiota vastaan. Kemiallisesti muokatut valmisteet ehkäisivät hyvin murujen dispergoitumista veden vaikutuksesta. Lisäksi kationisoitu ja kemiallisesti muokkaamaton valmiste vähensivät jossain määrin tuulen kuljettaman lentohiekan aiheuttamaa murujen hienontumista. Polymeerikäsittelyiden vaikutus pelkän tuulen aiheuttaman eroosion intensiteettiin ei kuitenkaan selvinnyt tutkimuksessa.

MFS-valmisteiden stabilointitehokkuuteen vaikuttivat koemaan ominaisuudet sekä lisätyn polymeerin määrä. Murujen luontainen stabiilisuus kasvoi maan hiukkaskoon pienetessä ja orgaanisen aineksen määrän kasvaessa. Tämän vuoksi MFS-valmisteet vaikuttivat koemaihin eri tavoin eri pitoisuuksilla.

Tulosten valossa MFS-valmisteita voisi olla mahdollista kehittää anionisen PAM:n tasoiseksi. Tämä vaatisi kuitenkin vielä kehitystä molekyylien varausominaisuuksien muokkaamisen sekä lisäysmenetelmän suhteen. Tuotekehityksen tavoitteena olisi aikaansaada varaukseltaan voimakas polymeeri, josta valmistettava dispersio olisi viskoottinen. Lisäksi kenttäkokeiden suorittaminen olisi suotavaa. On todennäköistä, että kentällä esille voi tulla ympäristötekijöitä, joiden vaikutus ei tule esille laboratorio-olosuhteissa. Erityisesti polymeerikäsittelyiden vaikutukset siementen itämiseen olisi selvitettävä.

### 4.2 MFS-valmisteet flokkulantteina

Kationinen MFS-valmiste osoitti suurta potentiaalia flokkulanttina. Valmiste vaikutti ensimmäisen minuutin aikana kaikkiin koemaihin. Suurempaa suspensioiden lisäystasoa käytettäessä flokkaaminen oli tehokkuudeltaan yhtä merkittävää kuin kationisoidun PAM:n. Kemiallisesti muokkaamaton MFS ei vaikuttanut suspensioiden kirkastumiseen.

Koemaiden ominaisuudet vaikuttivat valmisteiden tehokkuuteen melko vähän. Tämä saattaa johtua kationisoitujen valmisteiden todella voimakkaasta flokkaustehosta. Sen sijaan maa-aineksen raekoolla oli nähtävästi olennaisempi vaikutus suspensioiden kirkastumiseen. Polymeerikäsittelyiden vaikutus suurempiin maapartikkeleihin jäi vaatimattomammaksi kuin pienempiin partikkeleihin. Tämä johtui suurempien partikkelien luonnostaan nopeammasta vajoaamisesta suuremman massansa vuoksi.

Kationinen MFS olisi testattava flokkulanttina vielä kenttäolosuhteissa. Tutkimuksessa jäi havainnoimatta valmisteen vaikutus vesieliöihin, mikä on ollut ongelma kationisen PAM:n käytössä. Lisäksi luonnonvesien suurempien elektrolyyttipitoisuuksien vaikutukset valmisteen toimintaan olisi syytä selvittää. Myös valmisteiden vaikutus muodostuvan flokin rakenteeseen jäi epäselväksi. Tämä tulisi selvittää suuremmilla suspensiotilavuuksilla, jotta käsittelyiden välisiä eroavuuksia olisi mielekkäämpää havainnoida.

## 5 LÄHTEET

- Aly, S.M. & Letey, J. 1988. *Polymer and water quality effects on flocculation of montmorillonite*. Soil Science Society of America Journal 52: 1453-1458.
- Azzam, R., El-Hady, O.A., Lofty, A.A., Hegela, M. 1983. *Sand-RAPG combination simulating fertile clayey soils, parts I-IV*. International Atomic Agency. SM-267/15: 321-349.
- Bartholomew, N. 2003. *Polyacrylamide for turbidity control in runoff: effects of polyacrylamide, soil, and solution properties*. M.S. Thesis. North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, USA.
- Barvenik, F.W. 1994. *Polyacrylamide characteristics related to soil applications*. Soil Science 158: 235-243.
- Battista, O.A. & Smith, P.A. 1962. *Microcrystalline cellulose*. Industrial and Engineering Chemistry 54: 20-29.
- Bergsma, E. & Kamphorst, A. 1986. A simple field test for the assessment of soil



- erodibility. II. Sensitivity and reproducibility of the test. In "Assessment of soil surface sealing and crusting. Proceedings of the Symposium held in Ghent, Belgium, 1985." (F. Callebaut, D. Gabriels, M. De Boodt, Eds.). 1986. Flanders research centre for soil erosion and soil conservation. s. 138-145.
- Cai, Q.G., Luk, S.H., Chen, H., Chen, Y.Z. 1985. *Effect of surface crusting on water erosion: laboratory experiments on loess soils, China*. In "Assessment of soil surface sealing and crusting. Proceedings of the Symposium held in Ghent, Belgium, 1985." (F. Callebaut, D. Gabriels, M. De Boodt, Eds.). 1986. Flanders research centre for soil erosion and soil conservation. s. 99-106.
- Celik, I., Ortas, I., Kilic, S. 2004. *Effects of compost, mycorrhiza, manure and fertilizer on some physical properties of a Chromoxerert soil*. Soil & Tillage Research 78: 59-67.
- Chepil, W.S. 1951. *Properties of soils which influence wind erosion: V. Mechanical stability of structure*. Soil Science 72: 465-478.
- Chepil, W.S. 1953. *Field structure of cultivated soils with special reference to erodibility of wind*. Soil Science Society of America Journal 17: 185-190.
- Courty, M.A. 1985. *Morphology and genesis of soil surface crusts in semi-arid conditions*. In "Assessment of soil surface sealing and crusting. Proceedings of the Symposium held in Ghent, Belgium, 1985." (F. Callebaut, D. Gabriels, M. De Boodt, Eds.). 1986. Flanders research centre for soil erosion and soil conservation. s. 64-71.
- Dormaar, J.F. 1983. *Chemical properties of soil and water-stable aggregates after sixty-seven years of cropping to spring wheat*. Plant and Soil 75: 51-61.
- Entry, J.A. & Sojka, R.E. 2000. *The efficacy of polyacrylamide and related compounds to remove microorganisms and nutrients from animal wastewater*. Journal of Environmental Quality 29: 1905-1914.
- Entry, J.A., Phillips, I., Stratton, H., Sojka, R.E. 2003. *Polyacrylamide +  $Al_2(SO_4)_3$  and polyacrylamide + CaO remove coliform bacteria and nutrients from swine wastewater*. Environmental Pollution 121: 453-462.
- Entry, J.A. & Sojka, R.E. 2003. *The efficacy of polyacrylamide to reduce nutrient*

- movement from an irrigated field*. Transactions of the ASAE 46: 75-83.
- Eriksson, M., Notley, S.M., Wågberg, L. 2007. *Cellulose thin films: degree of cellulose ordering and its influence on adhesion*. Biomacromolecules 8: 912-919.
- Fahad, A.A., Mielke, L.N., Flowerday, A.D., Swartzendruber, D. 1982. *Soil physical properties as affected by soybean and other cropping sequences*. Soil Science Society of America Journal 46: 377-381.
- Franken, H. & Hurtmanns, E.-H. 1985. *The influence of fertilization on soil surface sealing and crusting of a loess soil*. In "Assessment of soil surface sealing and crusting. Proceedings of the Symposium held in Ghent, Belgium, 1985." (F. Callebaut, D. Gabriels, M. De Boodt, Eds.). 1986. Flanders research centre for soil erosion and soil conservation. 374 s.
- Gardner, D.J., Oporto, G.S., Mills, R., Samir, M.A.S.A. 2008. *Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose*. Journal of Adhesion Science and Technology 22: 545-567.
- Haynes, R.J. & Naidu, R. 1998. *Influence of lime, fertilizer and manure applications on soil organic matter content and soil physical condition: a review*. Nutrient Cycling in Agroecosystems 51: 123-137.
- Hingston, F.J., Atkinson, R.J., Posner, A.M., Quirk, J.P. 1967. *Specific adsorption of anions*. Nature 215: 1459-1461.
- Kay-Shoemake, J.L., Watwood, M.E., Lentz, R.D., Sojka, R.E. 1998. *Polyacrylamide as an organic nitrogen source for soil microorganisms with potential effects on inorganic soil nitrogen in agricultural soil*. Soil Biology and Biochemistry 30: 1045-1052.
- Kemper, W.D. & Rosenau, R.C. 1986. *Aggregate stability and size distribution*. In "Methods of Soil Analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Methods". Agronomy Monograph No. 9, 2<sup>nd</sup> edn. American Society of Agronomy, Madison, WI, USA. s. 425-444.
- Klemm, D., Schumann, D., Kramer, F., Heßler, N., Koth, D., Sultanova, B. 2009. *Nanocellulose materials – different cellulose, different functionality*. Macro-

molecular Symposia 280: 60-71.

Kralisch, D., Hessler, N., Klemm, D., Erdmann, R., Schmidt, W. 2010. *White biotechnology for cellulose manufacturing – the HoLiR concept*. Biotechnology and Bioengineering 105: 740-747.

Kramer, F., Klemm, D., Schumann, D., Heßler, N., Wesarg, F., Fried, W., Stadermann, D. 2006. *Nanocellulose polymer composites as innovative pool for (bio)material development*. Macromolecular Symposia 244: 136-148.

Krentz, D.-O., Oelmeyer, G., Laudan, J., Kulicke, W.-M. 2003. *Influence of flocculant charge on the dewaterability of flocculated clay suspensions*. Colloid Polymer Science 281: 423-430.

Laflen, J.M. & Moldenhauer, W.C. 1979. *Soil and water losses from corn-soybean rotations*. Soil Science Society of America Journal 43: 1213-1215.

Lee, S.-Y., Mohan, D.J., Kang, I.-A., Doh, G.-H., Lee, S., Han, S.O. 2009. *Nanocellulose reinforced PVA composite films: effects of acid treatment and filler loading*. Fibers and Polymers 10: 77-82.

Lentz, R.D., Shainberg, I., Sojka, R.E., Carter, D.L. 1992. *Preventing irrigation furrow with small applications of polymers*. Soil Science Society of America Journal 56: 1926-1932.

Lentz, R.D. & Sojka, R.E. 1994. *Field results using polyacrylamide to manage furrow erosion and infiltration*. Soil Science 158: 274-282.

Lentz, R.D. 1995. Irrigation (agriculture): *Use of water-soluble polyacrylamide to control furrow-irrigation induced erosion*. In "Yearbook of science & technology" (S.P. Parker, Eds.). 1996. McGraw-Hill, Inc., New York, USA. s. 163-165.

Lyles, L., Dickerson, J.D., Disrud, L.A. 1970. *Modified rotary sieve for improved accuracy*. Soil Science 109: 207-210.

Martens, D.A. 2000. *Management and crop residue influence soil aggregate stability*. Journal of Environmental Quality 29: 723-727.

Mitchell, A.R. 1986. *Polyacrylamide application in irrigation water to increase infiltration*. Soil Science 141: 353-358.

- Muukkonen, P. 2009. *No-tillage and broadmill sludge – possibilities to diminish erosion and P losses from clay fields*. Pro terra 44. Helsingin yliopisto, Soveltavan kemian ja mikrobiologian laitos.
- Nadler, A., Perfect, E., Kay, B.D. 1996. *Effect of polyacrylamide application on the stability of dry and wet aggregates*. Soil Science Society of America Journal 60: 555-561.
- Newman, E.I. 1985. *The rhizosphere: carbon sources and microbial populations*. In "Ecological Interactions in Soil – Plants, Microbes and Animals" (A.H. Fitter, Eds.). Oxford, Blackwell. s. 107-121.
- Nyamangara, J., Gotosa, J., Mpofu, S.E. 2001. *Cattle manure effects on structural stability and water retention capacity of a granitic sandy soil in Zimbabwe*. Soil & Tillage Research 62: 157-162.
- Orts, W.J., Sojka, R.E., Glenn, G.M., Gross, R.A. 1999. *Preventing soil erosion with polymer additives*. Polymer News 24: 406-413.
- Orts, W.J., Sojka, R.E., Glenn, G.M. 2000. *Biopolymer additives to reduce erosion-induced soil losses during irrigation*. Industrial Crops and Products 11: 19-29.
- Orts, W.J., Roa-Espinosa, A., Sojka, R.E., Glenn, G.M., Imam, S.H., Erlacher, K., Pedersen, J.S. 2007. *Use of synthetic polymers and biopolymers for soil stabilization in agriculture, construction, and military applications*. Journal of materials in civil engineering 19: 58-66.
- Paasonen-Kivekäs, M., Peltomaa, R., Vakkilainen, P., Äijö, H. 2009. Maan vesi- ja ravinnetalous: Ojitus, kastelu ja ympäristö. Salaojayhdistys ry. s. 30.
- Ross, C.W., Sojka, R.E., Lentz, R.D. 1996. *Polyacrylamide as a tool for controlling sediment runoff and improving infiltration under furrow irrigation*. In "Proceedings of the Australian and New Zealand National Soil Conference 1996. Soil Science – Raising the Profile. Vol. 2 Oral Papers". 1-4 July 1996. University of Melbourne, Melbourne, Australia. s. 229-230.
- Sojka, B. & Lentz, R. 1996a. *Polyacrylamide for furrow-irrigated erosion control*. Irrigation Journal 46: 8-11.

- Sojka, R.E. & Lentz, R.D. 1996b. *A PAM primer: A brief history of PAM and PAM-issues related to irrigation*. In "Proceedings of the Managing Irrigation-Induced Erosion and Infiltration with Polyacrylamide" (R.E. Sojka & R.D. Lentz, Eds.). 1996. College of Southern Idaho, Twin Falls, ID. University of Idaho Misc. Pub. 101-96, USA. s. 11-20.
- Sojka, R.E. & Entry, J.A. 2000. *Influence of polyacrylamide application to soil on movement of microorganisms in runoff water*. Environmental Pollution 108: 405-412.
- Sojka, R.E., Entry, J.A., Orts, W.J., Morishita, D.W., Ross, C.W., Horne, D.J. 2003. *Synthetic- and bio-polymer use for runoff water quality management in irrigated agriculture*. Water Science Technology 51: 107-115.
- Strickling, E. 1950. *The effect of soybeans on volume weight and water stability of soil aggregates, soil organic matter content, and crop yield*. Soil Science Society of America Proceedings 15: 30-34.
- Tairks, A.E., Mazurak, A.P., Chesnin, L. 1974. *Physical and chemical properties of soil associated with heavy applications of manure from cattle feedlots*. Soil Science Society of America Journal 38: 826-830.
- Tisdall, J.M. 1991. *Fungal hyphae and structural stability of soil*. Australian Journal of Soil Research 29: 729-743.
- Valtanen, A. 2004. *Orgaaniset flokkulantit*. Pro terra 19. Helsingin yliopisto, Soveltavan kemian ja mikrobiologian laitos.
- Wallace, A. 1986. *A polysaccharide (guar) as a soil conditioner*. Soil Science 141: 371-373.
- Weil, R.R. & Kroontje, W. 1979. *Physical condition of a Davidson clay loam after five years of heavy poultry manure applications*. Journal of Environmental Quality 8: 387-392.